

Raquel dos Santos Amim

**SINTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE  
BIOLÓGICA DE COMPLEXOS METÁLICOS COM  
DITIOCARBIMATOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS-BRASIL  
2007

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

A516s  
2007  
Santos

Amim, Raquel dos Santos, 1980-

Síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de complexos metálicos com ditiocarbimatos / Raquel dos

Amim. – Viçosa : UFV, 2007.  
ix, 121f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexo.

Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 75-79.

1. Complexos metálicos - Análise. 2. Complexos metálicos - Síntese. 3. Fungicidas. 4. Síntese inorgânica. 5. Compostos complexos. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 546.6



Dedico esta dissertação

Aos meus pais, Jorge e Conceição, pelo amor incondicional, incentivo e  
conselhos.

Aos meus irmãos Jorge e Rafael, pela amizade, união e mensagens de apoio  
que me propiciaram concluir este trabalho.

## AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao orientador deste trabalho, Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira, pela orientação, dedicação, apoio, paciência e conselhos.

À professora Mayura Marques Rubinger pelas críticas e sugestões.

Ao professor Laércio Zambolim por permitir que fossem realizados os testes de atividade fungicida em seu laboratório.

Ao professor Marcelo José Vilela pelos ensinamentos, dedicação e pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos colegas do Departamento de Biologia Animal pela prestimosidade e convivência agradável.

Aos colegas do Departamento de Fitopatologia pela boa convivência e conselhos na realização do trabalho.

A minha amiga Camila pela amizade, incentivo e pela oportunidade de convivência nesses dois anos.

Ao Leandro pela ajuda nos testes biológicos.

Aos colegas de laboratório João Paulo, Marcus, Gilberto, pela troca de informações, pela convivência e amizade durante todo o tempo de mestrado.

Aos técnicos de laboratório Onesina, Lucinha, Márcio, Ricardo pela ajuda sempre que foi necessário.

À Marisa, funcionária do Departamento de Química, pelas conversas, risadas e conselhos.

A todos que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

## **BIOGRAFIA**

RAQUEL DOS SANTOS AMIM, filha de Jorge Amim e Maria da Conceição dos Santos Amim, nasceu no dia 19 de novembro de 1980, na cidade de Juiz de Fora, Minas Gerais.

Em março de 2000, ingressou no Curso de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, diplomando-se com o título de Licenciatura e Bacharelado em janeiro de 2004.

Em março de 2005, iniciou o curso de pós-graduação em Agroquímica, em nível de Mestrado na Universidade de Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em fevereiro de 2007.

## ABREVIATÖES

$\delta$  - Deslocamento químico

$\nu$  - Estiramento

BDA - Batata, dextrose e agar

DMSO - Dimetilsulfóxido

DMF - Dimetilformamida

d - dupleto

t- tripleto

q - quarteto

m - multipleto

Me - metil

RMN de  $^{13}\text{C}$  - Ressonância magnética nuclear de carbono 13

RMN de  $^1\text{H}$  - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN de  $^{195}\text{Pt}$  - Ressonância magnética nuclear de platina

Tf - Temperatura de fusão ou faixa de fusão

Ph - fenil

(PPh<sub>4</sub>)Br - Brometo de tetrafenilfosfônio

(Bu<sub>4</sub>N)Br - Brometo de tetrabutílamônio

## SUMÁRIO

ABREVIACÕES.....	v
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 1 – SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE COMPLEXOS DE ZINCO, PLATINA E OURO COM DITIOCARBIMATOS.....	4
1.1. Introdução .....	4
1.2. Materiais.....	10
1.2.1. Solventes .....	10
1.2.2. Reagentes .....	10
1.3. Métodos.....	11
1.3.1. Pontos de Fusão.....	11
1.3.2. Análises elementares.....	11
1.3.3. Medidas de condutância .....	11
1.3.4. Espectroscopia vibracional .....	11
1.3.5. Espectroscopia eletrônica.....	11
1.3.6. Ressonância Magnética nuclear.....	12
1.3.7. Difração de Raios-X.....	12
1.4. Sínteses .....	13
1.4.1. Sulfonamidas .....	13
1.4.2. N-R-sulfonilditio-carbimatos de potássio.....	14
1.4.3. Complexos de zinco(II) .....	17
1.4.4. Complexos de platina(II) .....	20
1.4.5. Complexos de ouro(III) .....	23
1.5. Discussão dos resultados.....	25
1.5.1. Espectroscopia vibracional .....	26
1.5.2. Espectroscopia eletrônica.....	34
1.5.3. Ressonância Magnética Nuclear .....	37
1.5.4. Difração de raios X .....	49
1.5.4. Comparação entre os complexos .....	55
1.6. Conclusão .....	58

CAPÍTULO 2 – ATIVIDADE FUNGICIDA .....	61
2.1. Introdução .....	61
2.2. Materiais e métodos .....	66
2.2.1. Estudos biológicos .....	66
2.2.2. Reagentes e solventes .....	66
2.2.3. Aparelhos .....	66
2.2.4. Preparo do meio de cultura .....	66
2.2.5. Repicagem dos fungos .....	67
2.2.6. Preparo da Suspensão de Conídios .....	67
2.2.7. Preparo do experimento .....	67
2.3. Discussão dos resultados .....	69
2.4. Conclusão .....	73
Conclusões Gerais .....	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75
ANEXO .....	80
Anexo 1: Espectros Vibracionais .....	81
Anexo 2: Espectros Eletrônicos .....	89
Anexo 3: Espectros de RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .....	97
Anexo 4: Apresentações em Congresso .....	113
Anexo 5: Artigo publicado .....	116

## RESUMO

SANTOS AMIM, Raquel, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro 2007.

**Síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de complexos metálicos com ditiocarbimatos.** Orientador: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Co-orientadores: Mayura Marques Magalhães Rubinger e Marcelo José Vilela.

Os ditiocarbimatos são compostos estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos, mas são pouco estudados. Este trabalho envolve as sínteses e caracterizações por análise elementar, medidas de condutividade, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia eletrônica e de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de complexos de zinco(II), platina(II) e ouro(III) com ânions ditiocarbimatos. Alguns compostos também foram caracterizadas por difração de raios-X. Foram sintetizados seis complexos de zinco de fórmula geral:  $[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]^{2-}$  (R=  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 4- $\text{FC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{IC}_6\text{H}_4$ ), que foram isolado na forma de sais de tetrafenilfosfônio; seis complexos de platina de fórmula geral:  $[\text{Pt}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]^{2-}$  com os mesmos grupos R, que foram isolados na forma de sais de tetrabutylamônio e quatro complexos de ouro de fórmula geral:  $[\text{Au}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]^-$  (R=  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ ), isolados na forma de sais de potássio. As análises elementares foram consistentes com as estruturas propostas. Dados espectroscópicos mostram a coordenação dos metais pelos átomos de enxofre dos ânions ditiocarbimato. Dados de difração de raios-X confirmam uma geometria tetraédrica em torno do átomo de zinco e quadrática em torno do átomo de platina. Alguns dos sais de potássio de ditiocarbimatos e complexos de zinco(II) e platina(II) (R =  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 4- $\text{FC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$ ) foram submetidos a testes de atividade fungicida. O fungo utilizado para o teste foi o *Colletotrichum gloeosporioides*, isolado de tecidos doentes de mamão. Os complexos de platina foram inativos e os de zinco, bem como os ditiocarbimatos de potássio foram ativos na concentração de 1000 ppm.

## ABSTRACT

SANTOS AMIM, Raquel, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, february 2007.

**Synthesis, characterization and evaluation of the biological activity of metallic complexes with dithiocarbimates.** Adviser: Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira. Co-advisers: Mayura Marques Magalhães Rubinger e Marcelo José Vilela

The dithiocarbimates are structurally related to the dithiocarbamates, but are less studied. This work describes the syntheses of zinc(II), platinum(II) and gold(III) complexes with dithiocarbimates anions and their characterization by elemental analyses, conductance measurements, infrared, electronic, and NMR spectroscopies. Some substances were also characterized by of X-ray diffraction. Six zinc complexes of the general formulae:  $[Zn(RSO_2N=CS_2)]^{2-}$  (R=  $CH_3CH_2$ ,  $C_6H_5$ , 4- $FC_6H_4$ , 4- $ClC_6H_4$ , 4- $BrC_6H_4$ , 4- $IC_6H_4$ ) were synthesized and isolated as tetraphenylphosphonium salts; six platinum complexes of the general formulae:  $[Pt(RSO_2N=CS_2)]^{2-}$  with the same R groups, were synthesized and isolated as tetrabutylammonium salts; and four gold complexes of the general formulae:  $[Au(RSO_2N=CS_2)]^-$  (R=  $C_6H_5$ , 4- $CH_3C_6H_4$ , 2- $CH_3C_6H_4$ , 4- $ClC_6H_4$ ) were synthesized and isolated as potassium salts. Elemental analyses were consistent with the proposed formulae. Spectroscopies data show the coordination of the metals by the sulfur atoms of the dithiocarbimate anions. X-ray diffraction data of confirm a tetrahedral geometry around the zinc atom and a square planar geometry around the platinum atom. The antifungal activity of potassium dithiocarbimates and zinc(II), platinum(II) complexes (R =  $CH_2CH_3$ ,  $C_6H_5$ , 4- $FC_6H_4$ , 4- $BrC_6H_4$ ) were evaluated *in vitro* against *Colletotrichum gloeosporioides*, isolated from papaya tissues. The platinum complexes were inactive and the potassium dithiocarbimates and the zinc complexes were active at 1000 ppm.

## INTRODUÇÃO

Ditiocarbamatos (Figura 1) formam uma classe de compostos que vem sendo muito investigada por apresentar uma infinidade de aplicações, seja na área de síntese, industrial ou biológica.

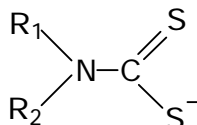


Figura 1: Ânion ditiocarbamato

Muitos complexos de ditiocarbamatos, em geral aqueles contendo cobalto, molibdênio e titânio possuem atividade catalítica [1,2,3]. O complexo representado na figura 2, por exemplo, é utilizado como catalisador na reação de conversão de álcool benzílico a benzaldeído.

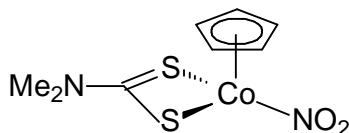


Figura 2: Complexo de cobalto com atividade catalítica

Alguns compostos de metais de transição com ditiocarbamatos têm sido estudados devido à possibilidade de serem usados como materiais precursores para a obtenção de filmes finos semicondutores [4,5]. Alguns exemplos são os ditiocarbamatos de zinco, cádmio, nióbio e manganês. O processo da formação de filmes está baseado na volatilização desses compostos a baixas temperaturas e sua decomposição a temperaturas mais altas em sulfetos dos metais.

Os ditiocarbamatos são utilizados amplamente na indústria de borracha como aceleradores de vulcanização. As propriedades particulares da borracha vulcanizada são determinadas pelo tipo de acelerador. Um dos grupos mais empregados são os ditiocarbamatos de zinco [6,7]. Além desses, outros materiais se destacam como ditiocarbamatos de telúrio, selênio e chumbo.

Alguns dos fungicidas utilizados comercialmente são compostos de zinco e manganês com ditiocarbamatos [8]. O complexo de zinco cuja estrutura está representada na figura 3 foi um fungicida muito usado por proteger frutos e folhas de uma gama de doenças que afetam as plantações de frutas, vegetais e cereais [9].

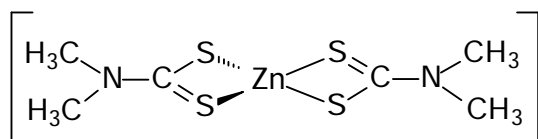


Figura 3: Bis(N,N-dimetilditiocabamato)zinco(II)

Muitos complexos de ditiocarbamatos de ouro e platina apresentam atividade antitumoral [10,11,12]. Ânions ditiocarbamatos também são usados para reduzir os efeitos colaterais da cisplatina, uma substância muito importante no tratamento do câncer.

Dentre outras aplicações dos ditiocarbamatos, podemos mencionar ainda, que alguns complexos de vanádio com esses ligantes são efetivos agentes espermicidas, além de possuírem propriedades biológicas semelhantes às da insulina [13,14].

Os ditiocarbimatos (Figura 4) são compostos estruturalmente semelhantes aos ditiocarbamatos, mas são pouco estudados. Enquanto podem ser encontrados milhares de artigos sobre complexos metálicos envolvendo ditiocarbamatos [15-18], apenas algumas dezenas de artigos sobre complexos com ditiocarbimatos foram publicados.

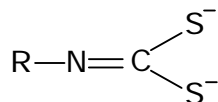


Figura 4: Ânion ditiocarbimato

Espera-se que os ditiocarbimatos apresentem algumas propriedades semelhantes às dos ditiocarbamatos podendo ser mais ativos e menos tóxicos. O estudo de complexos de zinco, ouro e platina com essa classe de ligante, bem como o estudo de sua atividade biológica (especialmente a atividade fungicida) são os objetivos deste trabalho que será dividido em dois capítulos:

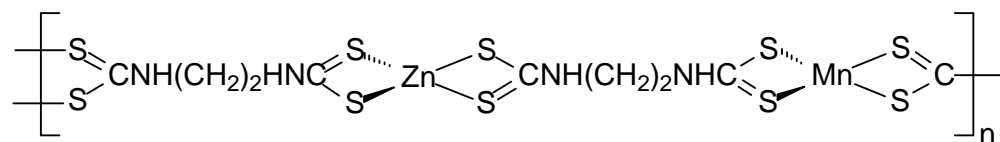
No primeiro capítulo serão descritas a síntese e a caracterização de complexos de zinco(II), platina(II) e de ouro(III) com ditiocarbimatos. No segundo, serão apresentados os resultados dos testes in vitro da atividade antifúngica de complexos de zinco e platina frente ao fungo *Colletotrichum gloeosporioides*, isolado do mamão.

# CAPÍTULO 1 – SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES DE COMPLEXOS DE ZINCO, PLATINA E OURO COM DITIOCARBIMATOS

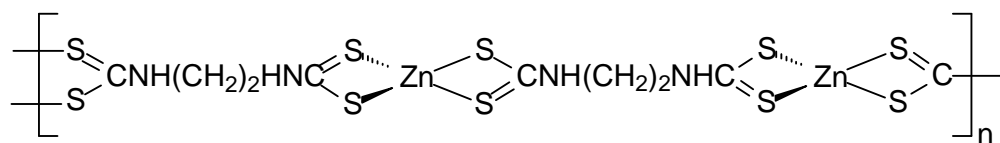
## 1.1. Introdução

Um grande número de aplicações é descrito para os complexos formados com os ligantes ditiocarbamatos. Dentre elas, ressalta-se a atividade fungicida de complexos de zinco.

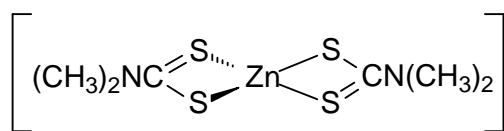
Os fungicidas contendo o ânion etilenobisditiocarbamato (Figura 5) são largamente utilizados na agricultura e controlam uma grande variedade de doenças provocadas por fungos. Constituem o princípio ativo de produtos comercializados com a denominação de Mancozeb e Zineb [19]. Outro fungicida que já foi muito usado é o bis(dimetilditiocarbamato)zinco (Figura 5), princípio ativo do Ziram [19].



Mancozeb



Zineb



Ziram

Figura 5: Exemplos de fungicidas utilizados na agricultura

A diminuição da eficiência dos produtos utilizados comercialmente no controle de doenças é um fator que tem sido observado e deve ser considerado para o desenvolvimento de novas substâncias ativas. Além disso, apesar de os ditiocarbamatos serem agroquímicos classificados como pouco tóxicos [9], a obtenção de novos fungicidas menos agressivos ao meio ambiente e mais eficiente no controle de fitopatógenos torna-se muito relevante.

Outra atividade importante dos ditiocarbamatos é sua ação na diminuição dos efeitos colaterais de substâncias antitumorais. A *cis*-platina é uma das drogas mais utilizadas no tratamento de câncer de ovário, bexiga e mama [20]. Apesar de sua alta eficiência, ela exibe problemas clínicos como nefrotoxicidade e ocorrência de resistência das células, adquirida durante o tratamento. Alguns estudos têm mostrado que a administração de ditiocarbamatos associado à *cis*-platina, diminui a sua toxicidade sem diminuir sua atividade [21,22].

A atividade antitumoral de alguns complexos de platina com ditiocarbamatos também vem sendo muito estudada [23-25]. Um exemplo de complexo de platina contendo um ligante ditiocarbamato com atividade antitumoral é mostrado na figura 6.

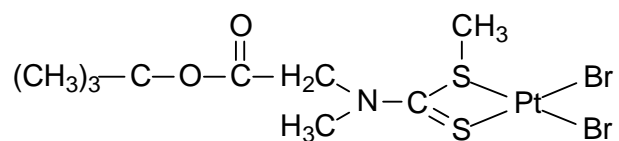


Figura 6: Dibromo(*tert*-butilsarcosine(*S*-metil)ditiocarbamato)platina(II)

Dados da literatura mostraram que esse complexo apresentou, em testes *in vitro*, maior atividade citotóxica contra células leucêmicas e menor toxicidade renal quando comparado à *cis*-platina [26]. Além disso, apresentou eficiente resultado em células resistentes à *cis*-platina.

Complexos de ouro com ditiocarbamatos também apresentam atividade antitumoral. O complexo de ouro(III) representado na figura 7 apresentou grande atividade citotóxica contra linhagens de células resistentes à *cis*-platina [27].

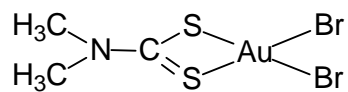


Figura 7: Dibromo(*N,N*-dimetilditiocarbamato-*kS,kS'*)ouro(III)

Além disso, complexos de ouro também apresentam atividade antibacteriana [28]. Complexos de ouro(III) com ditiocarbamatos derivados de  $\alpha$ -aminoácidos exibiram uma significativa atividade contra a bactéria *Streptococcus pneumoniae*.

Todas as atividades biológicas mencionadas nesse capítulo são importantes e envolvem compostos com ligantes ditiocarbamatos. Já os ditiocarbimatos, que são ligantes semelhantes aos ditiocarbamatos, são poucos estudados do ponto de vista químico e biológico havendo poucos relatos sobre seus complexos na literatura. Na tabela 1 está apresentado um histórico sobre a síntese de complexos de ditiocarbimatos com diversos metais. Nenhum dos artigos mencionados faz referência a estudos biológicos.

Fachler e Coucovanis, em 1965, sintetizaram o primeiro complexo com o ânion ditiocarbimato:  $[\text{Ni}(\text{NCN}=\text{CS}_2)]^{2-}$ . Em 1968, foi determinada a estrutura deste complexo por técnicas de difração de raios-X [52].

Em 2003, foram publicados os dois primeiros ditiocarbimatos de zinco(II) com ânions *N*-*R*-sulfonilditiocarbimato e determinada a estrutura desses compostos por difração de raios-X [46]. Fachler e Coucovanis, em 1966, relataram a síntese do primeiro complexo de platina com ditiocarbimato  $[\text{Pt}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$  [30]. Em 1984, foi determinada a estrutura de uma série de complexos de platina com essa classe de ligantes. O primeiro complexo de Au(III) com ditiocarbimatos:  $[\text{Au}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^-$ , foi sintetizado em 1967 por Cotton e MecLeverty [31]. Somente em 1998, complexos de Au(I) com ânions ditiocarbimatos foram descritos [40]. No ano de 2006 foram reportados os quatro primeiros complexos de Au(III) com *N*-*R*-sulfonilditiocarbimatos [50].

Tabela 1: Histórico de artigos descrevendo a síntese de complexos de ditiocarbimatos com diversos metais

Compostos	Ano	Referências
$[\text{Ni}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1965	Fackler, J.P. e Coucovanis, D. [29]
$[\text{M}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ M= Ni, Pd, Pt	1966	Fackler, J.P. e Coucovanis, D. [30]
$[\text{Au}(\text{NCN}=\text{CS}_2)_2]$	1967	Cotton, F.A. e MacLeverly, J.A. [31]
$[\text{Ni}(\text{PhN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1970	Coucovanis, D. [32]
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCNCS}_2)(\text{Ph}_3\text{P})_2]$	1977	Ahmed, J. <i>et. all</i> [33]
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1979	Van Gaal, H.L.M. <i>et. all</i> [34]
$[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}=\text{NR})(\text{R}')]$ M = Pd e Pt R= C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> R'= P(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , P <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1984	Katsoulos, G.A. <i>et.all</i> [15]
$[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}')(\text{R}_3\text{P})_2]$ M = Pd e Pt R= CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R'= C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , <i>o</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , CH <sub>2</sub> COOH, CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1984	Schierl, R. <i>et. all</i> [35]
$[\text{M}(\text{BuN}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ [M(PhN=CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> M = Pd e Pt	1987	Hadjikostas, C.C. <i>et. all</i> [36]
$[\text{Ni}(\text{PhSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ e Ni(4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N=CS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1989	Hummel, H. e Korn, U. [37]
$[\text{M}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ M = Pd e Pt	1996	Tian, Y. <i>et. all</i> [38]
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1997	Oliveira, M.R.L. <i>et. all</i> [39]
$[\text{Au}_2(\mu_2-\kappa^2-\text{S}_2\text{C}=\text{NR})_2]^{2-}$ (R = CN, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> and 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1998	Vicente, J. <i>et.all</i> [40]
$[\text{Ni}(\text{NCC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1998	Schougaard, <i>et. all.</i> [41]
$[\text{Co}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_3]^{3-}$ R = CH <sub>3</sub> , Ph, 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1999	Oliveira, M.R.L. e De Bellis, V.M. [42]
$[\text{Ni}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	1999	Oliveira, M.R.L. <i>et. all.</i> [43]
$[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)]$ R = 2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2002	Oliveira, M.R.L. <i>et. all.</i> [44]
$[\text{Pd}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ R = CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2003	Oliveira, M.R.L. e Rubinger, M.M.M. [45]
$[\text{Zn}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ R= C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2003	Perpétuo, G.J. <i>et. all.</i> [46]
$[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2003	Oliveira, M.R.L. <i>et. all.</i> [47]
$[\text{Pt}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ R= C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2004	Oliveira, M.R.L. <i>et. all.</i> [48]
$[\text{Ni}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ R = CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> , 4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2006	Franca, E.F. <i>et.all</i> [49]
$[\text{Au}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^-$ R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2006	Amim, R.S. <i>et. all.</i> [50]
$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$	2007	Oliveira, M.R.L. <i>et. all.</i> [51]

Os únicos complexos tetraédricos mostrados na tabela 1 são os de zinco. Os complexos com os íons: Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Au(III), que são espécies  $d^8$ , apresentam geometria quadrática. Assim seria interessante sintetizar complexos com diferentes metais, como zinco, platina, ouro e estudar as semelhanças e diferenças químicas entre eles. No caso de zinco *versus* platina e ouro, planeja-se estudar as diferenças de geometria devido à diferente distribuição eletrônica. No caso de platina e ouro, será estudado a influência nas propriedades espectroscópicas devido ao número diferente do estado de oxidação do metal.

Neste trabalho serão apresentadas as sínteses e as caracterizações por análise elementar, medidas de condutividade, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia eletrônica e de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , de complexos de zinco(II), platina(II) e ouro(III), com ânions *N*-R-sulfonilditiocarbimatos. Em alguns casos serão mostrados os resultados de experimentos de difração de raios-X de monocristais.

Os ditiocarbimatos utilizados neste trabalho são todos derivados de sulfonamidas. As sulfonamidas são compostos de fórmula geral  $\text{RSO}_2\text{NR}'\text{R}''$  ( $\text{R}$  = diversos grupos,  $\text{R}'$  e  $\text{R}''$  = diversos grupos e hidrogênio. A maioria das sulfonamidas é pouco solúvel em água. A sulfonamida cujos derivados apresentam maior atividade biológica é a 4-aminobenzenosulfonamida (sulfanilamida) (Figura 8). Essa substância e seus derivados são bactericidas importantes constituindo a classe das sulfas [53].

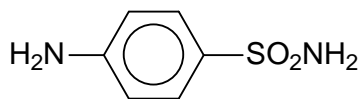


Figura 8 : 4-aminobenzenosulfonamida

As sulfonamidas foram os primeiros agentes eficazes a serem utilizados por via sistêmica na prevenção e cura das infecções bacterianas em seres humanos [54]. A literatura relata algumas sulfonamidas que também apresentam atividade antifúngica [55,56].

As sulfonamidas utilizadas neste trabalho foram obtidas comercialmente ou a partir da reação do cloreto de sulfonila correspondente com amônia. Sais de ditiocarbimato foram obtidos pela reação entre as sulfonamidas, dissulfeto

de carbono e hidróxido de potássio. Complexos de zinco e platina foram sintetizados a partir dos ditiocarbimatos de potássio em reação com sais desses metais e precipitados por adição de brometo de tetrafenilfosfônio ou tetrabutilamônio. Os sais de potássio de complexos aniônicos de ouro foram obtidos pela reação de ácido tetracloroáurico com o ditiocarbimato de potássio apropriado.

## 1.2. Materiais

### 1.2.1. Solventes

Acetato de etila (Merck)

Acetonitrila (Vetec)

Clorofórmio(Synth)

Diclorometano (Vetec)

Dimetilformamida (Vetec)

Dimetilsulfóxido (Vetec)

Etanol (Vetec)

Éter etílico (Quimex)

Metanol (Isofar)

### 1.2.2. Reagentes

Acetato de zinco diidratado (Vetec)

Benzenossulfonamida (Aldrich)

Brometo de tetrabutilamônio (Aldrich)

Brometo de tetrafenilfosfônio (Aldrich)

Cloreto de 4-bromobenzenosulfonila (Aldrich)

Carbonato de potássio (Grupo Química)

4-Clorobenzenosulfonamida (Aldrich)

Dissulfeto de carbono (Vetec)

Cloreto de etanosulfonila (Aldrich)

4-Fluorbenzenosulfonamida(Aldrich)

Hidróxido de potássio (Reagen)

Cloreto de 4-iodobenzenosulfonila (Aldrich)

Tetracloroplatinato(II) de potássio (Aldrich)

2-Toluenossulfonamida (Aldrich)

4-Toluenossulfonamida (Aldrich)

### 1.3. Métodos

#### 1.3.1. Pontos de Fusão

Os pontos de fusão foram determinados utilizando-se o aparelho Microquímica MQAPF302 Mettler FP%.

#### 1.3.2. Análises elementares

Carbono, hidrogênio e nitrogênio foram quantificados utilizando-se um analisador CHN Perkin-Elmer 2400 e as porcentagens de metais foram determinados por absorção atômica no espectrofotômetro Hitachu Z-8200.

#### 1.3.3. Medidas de condutância

As medidas de condutância foram feitas em soluções de dimetilsulfóxido ( $C \approx 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ), utilizando-se um Conductivity Meter Jenway 4010.

#### 1.3.4. Espectroscopia vibracional

Os espectros foram registrados, na região de  $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer 283 B. Os experimentos foram feitos em pastilhas de CsI.

#### 1.3.5. Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos foram registrados utilizando-se um espectrômetro Varian Cary 50. Os experimentos foram feitos em acetonitrila ou dimetilsulfóxido ( $C \approx 10^{-4}$  e  $10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ), utilizando células de quartzo de um centímetro de caminho ótico.

### 1.3.6. Ressonância Magnética nuclear

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{195}\text{Pt}$ , foram registrados utilizando-se os espectrômetros Bruker DRX-400 e Bruker DPX-200-AVANCE. Os experimentos foram feitos em soluções de  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{DMSO-d}_6$ , no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

### 1.3.7. Difração de Raios-X

Os experimentos para determinação das estruturas foram realizados em um difratômetro de quatro ciclos KUMA KM-4 com detector CCD, no Departamento de Cristalografia no Instituto de baixa temperatura e pesquisa estrutural na Academia polonesa de Ciência.

## 1.4. Sínteses

A figura 9 mostra um esquema das sínteses dos compostos estudados nesse trabalho.

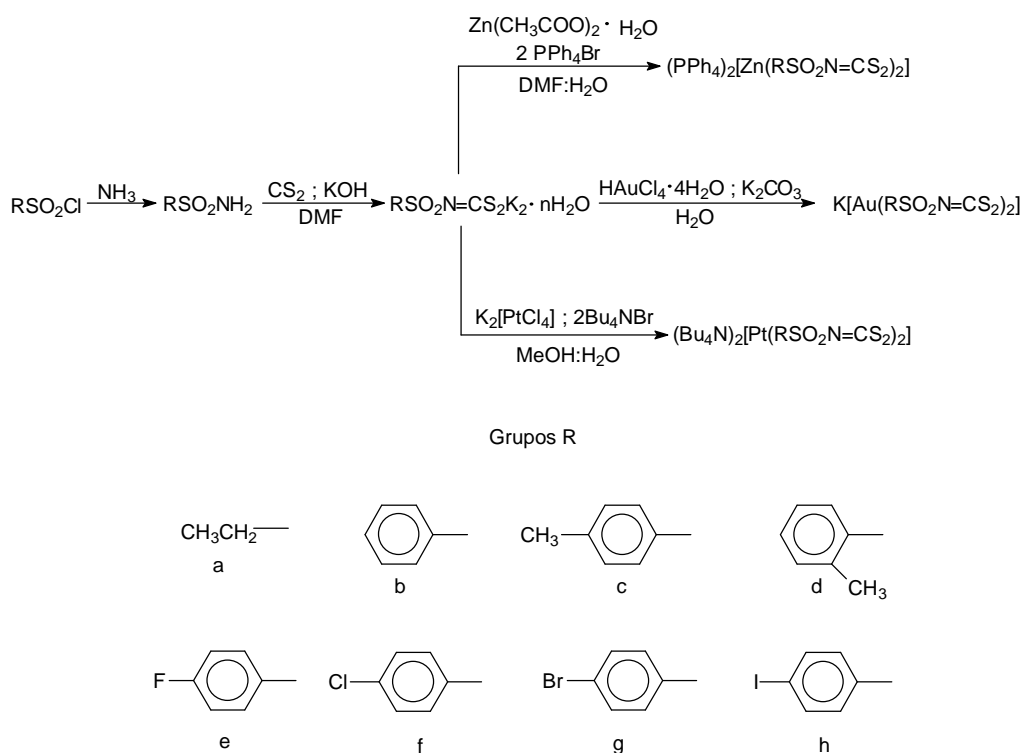


Figura 9: Esquema das sínteses dos compostos estudados nesse trabalho

### 1.4.1. Sulfonamidas

Algumas das sulfonamidas foram sintetizadas de acordo com procedimentos descritos na literatura (Figura 10) [57]: etanossulfonamida, 4-bromobenzenossulfonamida e 4-iodobenzenossulfonamida. As demais foram obtidas comercialmente.

A um balão contendo 5g de cloreto de 4-bromobenzenosulfonila ou 4-iodobenzenossulfonamida adicionaram-se 50 mL de solução concentrada de amônia (25%;  $d = 0,91 \text{ g cm}^{-3}$ ). A mistura foi deixada sob aquecimento e agitação até atingir a temperatura de refluxo. Após 10 minutos em refluxo, adicionaram-se 100 mL de água destilada fria. Filtrou-se e recristalizou-se a

sulfonamida obtida, em etanol a quente.

No caso da etanossulfonamida, o reagente de partida foi o cloreto de etanossulfonila. O procedimento foi semelhante, mas não foi adicionada água, foi realizada uma extração múltipla com acetato de etila (6 x 15 ml). Após a eliminação do solvente em um evaporador rotativo, foi obtido um sólido branco.

Os espectros vibracionais dos sólidos obtidos apresentaram as bandas intensas nas regiões de 3000 e entre 1300 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , características das vibrações de estiramento  $\text{NH}_2$  e  $\text{SO}_2$ , respectivamente, das sulfonamidas [58].

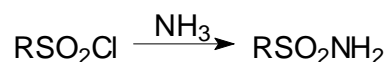


Figura 10: Esquema de síntese das sulfonamidas

#### 1.4.2. *N*-R-sulfonilditiocarbimatos de potássio

A síntese desses compostos foi feita segundo procedimentos descritos na literatura [37, 42, 49, 59], como mostrada na figura 11.

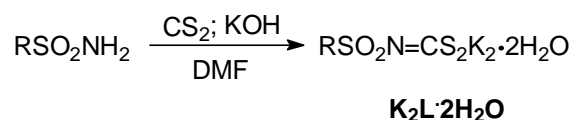


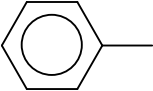
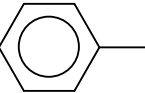
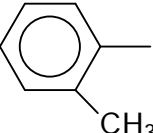
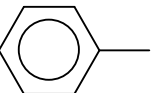
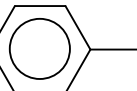
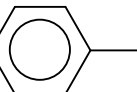
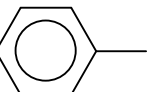
Figura 11: Esquema de síntese dos ligantes utilizados neste trabalho

A sulfonamida apropriada (0,01 mol) foi dissolvida em dimetilformamida (10 mL). A essa solução adicionaram-se dissulfeto de carbono (0,01 mol) e hidróxido de potássio (0,01 mol). Após duas horas de agitação, adicionou-se mais 0,01 mol de hidróxido de potássio. Decorridas três horas do início de reação, o sólido amarelo foi filtrado, lavado com etanol e acetato de etila e secado em dessecador, sob pressão reduzida. Para os sais que não precipitam, foram adicionados 10 mL de etanol para que o sólido amarelo fosse obtido. Os rendimentos foram em torno de 80%.

Os dados de infravermelho obtidos neste trabalho estão mostrados na tabela 2.

Dados espectroscópicos:

Tabela 2: Principais bandas no IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos ditiocarbimatos de potássio.

Grupo R	Código	Referência	$\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$	$\nu\text{CN}$	$\nu_{\text{ass}}\text{CS}_2$
$\text{CH}_3\text{CH}_2-$	$\text{K}_2\text{L}^{\text{a}}$	49	1242	1111	1262	968
	$\text{K}_2\text{L}^{\text{b}}$	37	1267	1135	1267	971
$\text{CH}_3-$ 	$\text{K}_2\text{L}^{\text{c}}$	42	1262	1134	1262	977, 941
 CH <sub>3</sub>	$\text{K}_2\text{L}^{\text{d}}$	42	1247	1142	1267	966, 931
F- 	$\text{K}_2\text{L}^{\text{e}}$	59	1259	1135	1259	977
Cl- 	$\text{K}_2\text{L}^{\text{f}}$	37	1262	1135	1262	974, 950
Br- 	$\text{K}_2\text{L}^{\text{g}}$	42	1260	1132	1260	974
I- 	$\text{K}_2\text{L}^{\text{h}}$	49	1254	1134	1254	969

\* as moléculas de água de hidratação serão omitidas daqui por diante

Os ditiocarbimatos de potássio obtidos são compostos amarelos e um pouco higroscópicos. São solúveis em água e insolúveis em solventes orgânicos. Observa-se a formação de um sólido branco insolúvel em água quando armazenados algum tempo em dessecador.

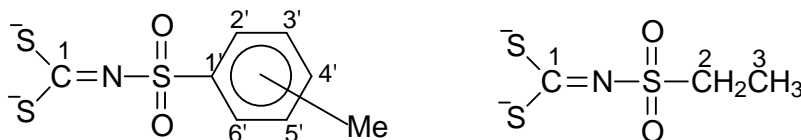


Figura 12: Numeração utilizada para a atribuição de sinais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  aos átomos de carbono dos ditiocarbimatos de potássio.

Tabela 3: Sinais  $\delta$ (ppm) de RMN  $^1\text{H}$  de sais de potássio de ditiocarbimatos em  $\text{D}_2\text{O}$ , ( $J=\text{Hz}$ )

Compostos	H(2'), H(6')	H(4')	H(3'), H(5')	H(2)	H(3)
$\text{K}_2\text{L}^{\text{a}}$				3,41 (q, 2H, $J = 13,8$ )	1,19 (t, 3H, $J = 13,8$ )
$\text{K}_2\text{L}^{\text{b}}$	7,82-7,77 (m, 2H)		7,59-7,50 (m, 3H)		
$\text{K}_2\text{L}^{\text{c}}$	7,65-7,33 (m, 2H)		7,33-7,30 (m, 2H)		2,30 (s, 3H)
$\text{K}_2\text{L}^{\text{d}}$	8,82-8,74 (m, 2H)		8,26 (m, 2H)		2,34 (s, 3H)
$\text{K}_2\text{L}^{\text{e}}$	7,69-7,65 (m, 2H)		7,13-7,07 (m, 2H)		
$\text{K}_2\text{L}^{\text{f}}$	7,55-7,60 (m, 2H)		7,33-7,37 (m, 2H)		
$\text{K}_2\text{L}^{\text{g}}$	7,52 (s, 2H)		7,52 (s, 2H)		
$\text{K}_2\text{L}^{\text{h}}$	7,58 (d, 2H, $J = 8,6$ )		7,94 (d, 2H, $J = 8,6$ )		

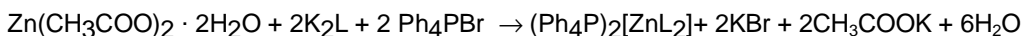
Tabela 4: Sinais  $\delta$ (ppm) de RMN  $^{13}\text{C}$  de ditiocarbimatos de potássio em  $\text{D}_2\text{O}$ , ( $J=\text{Hz}$ )

Compostos	C(1')	C(2'), C(6')	C(3'), C(5')	C(4')	C(2)	C(3)	C=N
$\text{K}_2\text{L}^{\text{a}}$					45,43	7,59	223,86
$\text{K}_2\text{L}^{\text{b}}$	142,80	126,66	128,40	131,17			223,19
$\text{K}_2\text{L}^{\text{c}}$	143,14	126,89	129,69	139,23		20,98	225,19
$\text{K}_2\text{L}^{\text{d}}$	140,66	136,57; 125,55	131,96, 128,91	131,61		19,79	222,74
$\text{K}_2\text{L}^{\text{e}}$	138,12	129,34 (d, $J = 23,4$ )	115,91 (d, $J = 60,0$ )	178,46			n.obs
$\text{K}_2\text{L}^{\text{f}}$	140,51	128,17	128,88	137,18			225,02
$\text{K}_2\text{L}^{\text{g}}$	141,15	128,72	131,98	125,80			225,50
$\text{K}_2\text{L}^{\text{h}}$	137,93	128,12	141,71	98,18			225,18

### 1.4.3. Complexos de zinco(II)

A síntese dos complexos de zinco(II) foi feita de acordo com procedimentos descritos na literatura para compostos semelhantes [46].

Acetato de zinco diidratado (0,7 mmol) foi adicionado a uma suspensão do *N*-R-sulfonilditiocarbimato (1,5 mmol) em dimetilformamida (15 mL). A mistura foi agitada por 1,5 h a temperatura ambiente e filtrada. Água (15 mL) e brometo de tetrafenilfosfônio (1,5 mmol) foram adicionados à solução obtida. A mistura foi agitada por 15 min e foi obtido um precipitado amarelado, que foi filtrado e lavado com água.



Equação 1: Síntese de bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II) de tetrafenilfosfônio

A recristalização dessas substâncias foi feita dissolvendo-se o composto em diclorometano. Em seguida adicionou-se etanol, obedecendo a proporção 2:1 (diclorometano:etanol). Após evaporação lenta da solução, foram obtidos cristais amarelados.

Estes compostos são estáveis ao ar e insolúveis em água. São solúveis em clorofórmio, acetonitrila, dimetilsulfóxido e pouco solúveis em etanol e metanol.

Os compostos  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^a)_2]$   $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^e)_2]$   $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^g)_2]$   $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^h)_2]$  são inéditos e  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^b)_2]$  e  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^e)_2]$  não são inéditos, os quais foram sintetizados para comparação com os demais complexos.

Dados:

-  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^a)_2]$ : Análise Elementar: calculada: 58,39% C, 4,54% H, 2,52% N, 5,89% Zn; experimental: 57,08% C, 4,38% H, 2,45% N, 5,90% Zn.  $P_f$ (°C): 111-112,2. Condutividade ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ): 257. Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ): 1393 ( $\nu_{\text{CN}}$ ); 1266 ( $\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$ ); 1109 ( $\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$ ); 934 ( $\nu_{\text{ass}}\text{CS}_2$ ); 320 ( $\nu_{\text{ZnS}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\delta$ : 3,15 (m, 4H, H2); 1,23 (m, 6H, H3). RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\delta$ : 45,72 (C2); 8,40(C3); 208,41(C=N).

- (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(L<sup>b</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 61,71% C, 4,18% H, 2,32% N, 5,42% Zn; experimental: 61,55% C, 4,31% H, 2,24% N, 5,40% Zn. P<sub>f</sub> (°C): 157,6-159,3. Condutividade (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 231. Infravermelho (Csl, ν<sub>máx.</sub>/cm<sup>-1</sup>): 1370 (νCN); 1279 (ν<sub>ass</sub>SO<sub>2</sub>); 1143 (ν<sub>sim</sub>SO<sub>2</sub>); 937 (ν<sub>ass</sub>CS<sub>2</sub>); 341 (νZnS). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz) δ: 7,91-7,87 (m, 4H, H2' e H6'); 7,27-7,18 (m, 6H, H3', H4' e H5') RMN <sup>13</sup>C (50 MHz) δ: 143,64 (C1'); 127,55 (C2'e C6'); 127,91 (C3' e C5'); 130,85 (C4'); 209,76(C=N).

- (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(L<sup>e</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 59,92% C, 3,89% H, 2,25% N, 5,26% Zn; experimental: 59,79% C, 3,83% H, 2,20% N, 5,40% Zn. P<sub>f</sub> (°C): 173,7-174,5. Condutividade (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 241. Infravermelho (Csl, ν<sub>máx.</sub>/cm<sup>-1</sup>): 1379 (νCN); 1279 (ν<sub>ass</sub>SO<sub>2</sub>); 1142 (ν<sub>sim</sub>SO<sub>2</sub>); 939 (ν<sub>ass</sub>CS<sub>2</sub>); 338 (νZnS). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz) δ: 7,71-7,67 (m, 4H, H2' e H6'); 6,84 (t, J= 7,7, 4H, H3' e H5') RMN <sup>13</sup>C (50 MHz) δ: 139,48 (C1'); 130,56 (t, J= 10,0, C2'e C6'); 114,31 (d, J= 22,0, C3' e C5'); 163,76 (d, J= 249,0, C4'); 210,13(C=N).

- (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(L<sup>f</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 58,37% C, 3,79% H, 2,20% N, 5,13% Zn; experimental: C, H, N, 5,40% Zn. P<sub>f</sub> (°C): 181,3-182,3. Condutividade (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 226. Infravermelho (Csl, ν<sub>máx.</sub>/cm<sup>-1</sup>):1397 (νCN); 1272 (ν<sub>ass</sub>SO<sub>2</sub>); 1146 (ν<sub>sim</sub>SO<sub>2</sub>); 932 (ν<sub>ass</sub>CS<sub>2</sub>); 342 (νZnS). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz) δ: 7,83-7,55 (m, 4H, H2' e H6'); 7,12 (d, J= 8,0, 4H, H3' e H5') RMN <sup>13</sup>C (50 MHz) δ: 142,09 (C1'); 127,65 (C2'e C6'); 129,60 (C3' e C5'); 136,37 (C4'); 210,55(C=N).

- (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(L<sup>g</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 58,57% C, 3,55% H, 2,05% N, 4,79% Zn; experimental: 54,59% C, 3,69% H, 2,21% N, 4,65% Zn. P<sub>f</sub> (°C): 185,6-186,7. Condutividade (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 229. Infravermelho (Csl, ν<sub>máx.</sub>/cm<sup>-1</sup>): 1370 (νCN); 1270 (ν<sub>ass</sub>SO<sub>2</sub>); 1143 (ν<sub>sim</sub>SO<sub>2</sub>); 930 (ν<sub>ass</sub>CS<sub>2</sub>); 339 (νZnS). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz) δ: 7,78-7,57 (m, 4H, H2' e H6'); 7,30 (d, J= 8, 0, 4H, H3' e H5'). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz)δ: 142,56 (C1'); 129,81 (C2'e C6'); 134,43 (C3' e C5'); 130,62 (C4'); 210,00(C=N).

- (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(L<sup>h</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 51,05% C, 3,32% H, 1,92% N, 4,48% Zn; experimental: 51,05% C, 3,27% H, 1,84% N, 4,70% Zn. P<sub>f</sub> (°C): 185,6-186,7. Condutividade (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 220. Infravermelho (Csl, ν<sub>máx.</sub>/cm<sup>-1</sup>): 1394 (ν<sub>CN</sub>); 1266 (ν<sub>ass</sub>SO<sub>2</sub>); 1145 (ν<sub>sim</sub>SO<sub>2</sub>); 936 (ν<sub>ass</sub>CS<sub>2</sub>); 337 (ν<sub>ZnS</sub>). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz) δ: 7,67 (*pseudo*-d, J= 1,4, 4H, H2' e H6'); 7,99-7,97 (m, 4H, H3' e H5'). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz) δ: 142,49 (C1'); 129,18 (C2' e C6'); 136,87 (C3' e C5'); 98,68 (C4'); 207,17(C=N).

Cristais dos compostos (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(L<sup>g</sup>)<sub>2</sub>] e (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(L<sup>h</sup>)<sub>2</sub>] foram enviados para análise por difração de raios-X. A tabela 5 resume os resultados obtidos.

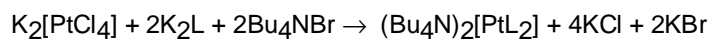
Tabela 5: Alguns dados dos experimentos de difração de raios-X para os compostos (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(L<sup>g</sup>)<sub>2</sub>] e (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(L<sup>h</sup>)<sub>2</sub>]

Dados	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(L <sup>g</sup> ) <sub>2</sub> ]	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(L <sup>h</sup> ) <sub>2</sub> ]
S.Cristalino e G.espacial	triclinico (P1)	triclinico (P1)
a (Å)	9,819 (2)	9,888 (2)
b (Å)	14,950 (3)	15,067 (3)
c (Å)	21,079 (4)	21,099 (4)
α (°)	80,87 (3)	82,51 (3)
β (°)	89,63 (3)	89,04 (3)
γ (°)	76,78 (3)	75,94 (3)
V (Å <sup>3</sup> )	2972,7 (10)	3022,8 (11)
Z	2	2
Parâmetros de rede: 2θ N <sup>o</sup> <sub>reflex</sub>	2,85–29,18°	2,84–29,67
N <sup>o</sup> total de dados, com F <sub>0</sub> > 3σ(F <sub>0</sub> )	7955	8661
Número de parâmetros refinados	712	712
R <sup>a</sup> R <sub>w</sub> <sup>b</sup>	0,0456 0,0848	0,0559 0,1384

#### 1.4.4. Complexos de platina(II)

A síntese dos complexos de platina(II) foi feita de acordo com procedimentos descritos na literatura para compostos semelhantes [48].

A uma solução de 2,0 mmol do ligante apropriado em 10 mL de metanol:água (1:1), foram adicionados 1,0 mmol de tetracloroplatinato(II) de potássio e 2,0 mmol de brometo de tetrabutilamônio. A mistura foi agitada por 3 horas. O precipitado amarelo obtido foi filtrado, lavado com água e secado sob pressão reduzida por um dia.



Equação 2: Síntese de bis(*N*-R-sulfonilditiocarbimato)platinato(II) de tetrabutilamônio

A recristalização dessas substâncias foi feita dissolvendo-se o composto em metanol. Em seguida adicionou-se água, obedecendo a proporção metanol:água (4:1). Após evaporação lenta da solução, foram obtidos cristais amarelos.

Estes compostos são estáveis ao ar, insolúveis em água. São solúveis em clorofórmio, acetonitrila, dimetilsulfóxido e pouco solúveis em etanol.

Os compostos  $(Bu_4N)_2[Pt(L^a)_2]$ ,  $(Bu_4N)_2[Pt(L^e)_2]$  e  $(Bu_4N)_2[Pt(L^h)_2]$  são inéditos e  $(Bu_4N)_2[Pt(L^b)_2]$ ,  $(Bu_4N)_2[Pt(L^f)_2]$  e  $(Bu_4N)_2[Pt(L^g)_2]$ , foram sintetizados para comparação com os demais complexos.

Dados:

-  $(Bu_4N)_2[Pt(L^a)_2]$  : Análise Elementar: calculada: 43,61% C, 7,90% H, 5,35% N, 18,64% Pt; experimental: 43,20% C, 7,91% H, 5,21% N, 18,30% Pt.  $P_f$  (°C): 111,7-112,6. Condutividade ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ): 266. UV/Vis [ $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ): 260(60365) ( $\pi \rightarrow \pi^*$  (CSS)); 360(24105) ( $n \rightarrow \pi^*$  (S)); 420(2818) (TC). Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ): 1423 ( $\nu_{\text{CN}}$ ); 1273 ( $\nu_{\text{ass}} \text{SO}_2$ ); 1123 ( $\nu_{\text{sim}} \text{SO}_2$ ); 926 ( $\nu_{\text{ass}} \text{CS}_2$ ); 338 ( $\nu_{\text{PtS}}$ ). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\delta$ : 3,15 (q,  $J= 7,06$ , 4H, H2); 1,23 (t,  $J= 6,86$ , 6H, H3). RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\delta$ : 47,80 (C2); 8,32 (C3); 210,95 (C=N). RMN  $^{195}\text{Pt}$  ( $\delta$ ): -3833.

- (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(L<sup>b</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 48,37% C, 7,23% H, 4,91% N, 17,08% Pt; experimental: 48,16% C, 7,09% H, 4,83% N, 17,45% Pt. P<sub>f</sub> (°C): 151,0-152,5. Condutividade (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 228. Infravermelho (Csl, ν<sub>máx.</sub>/cm<sup>-1</sup>): 1391(νCN); 1296(ν<sub>ass</sub>SO<sub>2</sub>); 1144(ν<sub>sim</sub>SO<sub>2</sub>); 933 (ν<sub>ass</sub>CS<sub>2</sub>); 333 (νPtS). UV/Vis[λ (nm), ε (Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 259(58850) (π→π\* (CSS)); 375(27642) (n→π\* (S)); 430(2918) (TC). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz) δ: 7,97 (d, J= 6,7, 4H, H2' e H6'); 7,40-7,29 (m, 6H, H3', H4' e H5') RMN <sup>13</sup>C (50 MHz) δ: 143,67 (C1'); 127,67 (C2'e C6'); 127,86 (C3' e C5'); 131,03 (C4'); 212,72(C=N). RMN <sup>195</sup>Pt (δ): -3866.

- (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(L<sup>e</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 46,88% C, 6,84% H, 4,75% N, 16,55% Pt; experimental: 46,93% C, 6,79% H, 4,75% N, 16,52% Pt. P<sub>f</sub> (°C): 163,8-165,0. Condutividade (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 249. Infravermelho (Csl, ν<sub>máx.</sub>/cm<sup>-1</sup>): 1376(νCN); 1283(ν<sub>ass</sub>SO<sub>2</sub>); 1145 (ν<sub>sim</sub>SO<sub>2</sub>); 934 (ν<sub>ass</sub>CS<sub>2</sub>); 330(νPtS). UV/Vis [λ (nm), ε (Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 259(54540) (π→π\* (CSS)); 374(22311) (n→π\* (S)); 424(2744) (TC). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz) δ: 8,00 (d, J= 7,3, 4H, H2' e H6'); 7,04 (d, J= 8,4, 4H, H3' e H5'). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz) δ: 139,67 (C1'); 130,33 (d, J= 9,0, C2'e C6'); 114,76 (d, J= 22,0, C3' e C5'); 163,88 (d, J= 250,0, C4'); 216,96(C=N). <sup>195</sup>Pt (δ): -3872.

- (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(L<sup>f</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 45,60% C, 6,66% H, 4,62% N, 16,10% Pt; experimental: 45,10% C, 6,60% H, 4,78% N, 16,15% Pt. P<sub>f</sub> (°C): 165,2-166,8. Condutividade (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 227. Infravermelho (Csl, ν<sub>máx.</sub>/cm<sup>-1</sup>): 1388(νCN); 1296(ν<sub>ass</sub>SO<sub>2</sub>); 1142(ν<sub>sim</sub>SO<sub>2</sub>); 934(ν<sub>ass</sub>CS<sub>2</sub>); 333 (νPtS). UV/Vis [λ (nm), ε (Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 260(56143) (π→π\* (CSS)); 375(22196) (n→π\* (S)); 430(2838) (TC). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz) δ: 7,92 (d, J= 7,3, 4H, H2' e H6'); 7,34 (d, J= 8,2, 4H, H3' e H5'). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz) δ: 142,14 (C1'); 127,97 (C2'e C6'); 129,38 (C3' e C5'); 137,07 (C4'); 213,45 (C=N). <sup>195</sup>Pt (δ): -3874.

- (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(L<sup>g</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 42,49% C, 6,20% H, 4,31% N, 15,00% Pt; experimental: 42,49% C, 6,00% H, 4,15% N, 14,50% Pt. P<sub>f</sub> (°C): 167,4-168,3. Condutividade (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 249. Infravermelho (Csl, ν<sub>máx.</sub>/cm<sup>-1</sup>):

1387 ( $\nu_{\text{CN}}$ ); 1296 ( $\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$ ); 1139 ( $\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$ ); 936 ( $\nu_{\text{ass}}\text{CS}_2$ ); 335 ( $\nu_{\text{PtS}}$ ). UV/Vis [ $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )]: 260(77499) ( $\pi \rightarrow \pi^*$  (CSS)); 375(28024) ( $n \rightarrow \pi^*$  (S)); 435(3792) (TC). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\delta$ : 7,86 (m,  $J= 8,3$ , 4H, H2' e H6'); 7,50 (d, 4H,  $J= 8,3$ , H3' e H5'). RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\delta$ : 142,64 (C1'); 125,54 (C2'e C6'); 130,94 (C3' e C5'); 129,58 (C4'); 213,56 (C=N).  $^{195}\text{Pt}$  ( $\delta$ ): -3875.

-  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{h}})_2]$  : Análise Elementar: calculada: 39,62% C, 5,78% H, 4,02% N, 13,99% Pt; experimental: 39,68% C, 5,63% H, 1,84% N, 13,72% Pt.  $P_f$  ( $^\circ\text{C}$ ): 168,3-169,7. Condutividade ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ): 220. Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ): 1384 ( $\nu_{\text{CN}}$ ); 1287 ( $\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$ ); 1143 ( $\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$ ); 936 ( $\nu_{\text{ass}}\text{CS}_2$ ); 334 ( $\nu_{\text{PtS}}$ ). UV/Vis [ $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )]: 260(63937) ( $\pi \rightarrow \pi^*$  (CSS)); 379(24928) ( $n \rightarrow \pi^*$  (S)); 430(2950) (TC). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\delta$ : 7,52 (d,  $J= 8,4$ , 4H, H2' e H6'); 7,83 (d,  $J= 8,4$ , 4H, H3' e H5'). RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\delta$ : 142,82 (C1'); 128,76 (C2'e C6'); 137,03 (C3' e C5'); 98,96 (C4'); 212,37(C=N).

Cristais dos compostos  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{e}})_2]$  e  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{h}})_2]$  foram enviados para análise por difração de raios-X. A tabela 6 resume os resultados obtidos.

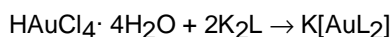
Tabela 6: Alguns dados dos experimentos de difração de raios-X para os compostos  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{e}})_2]$  e  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{h}})_2]$

Dados	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{e}})_2]$	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{h}})_2]$
S.Cristalino e G.espacial	triclinico (P 1)	monoclinico (P2 <sub>1</sub> /c)
a (Å)	9,837 (2)	9,0990 (18)
b (Å)	9,969 (2)	12,651 (3)
c (Å)	15,435 (3)	24,716 (5)
$\alpha$ ( $^\circ$ )	89,79 (3)	-
$\beta$ ( $^\circ$ )	74,50 (3)	94,23 (3)
$\gamma$ ( $^\circ$ )	69,55 (3)	-
V (Å <sup>3</sup> )	1359,9 (6)	2837,3 (11)
Z	1	2
Parâmetros de rede: $2\theta N^\circ_{\text{reflex}}$	3,0–29,1	2,84–29,67
Nº total de dados, com $F_0 > 3\sigma(F_0)$	4722	4698
Número de parâmetros refinados	290	290
$R^a$ $R_w^b$	0,0385 0,0811	0,0365 0,0811

#### 1.4.5. Complexos de ouro(III)

A síntese dos complexos de ouro foi feita de acordo com procedimentos descritos na literatura para compostos semelhantes [50].

Uma solução de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (5 g em 5 mL em água destilada) foi preparada. Uma alíquota de 1 mL (0,2 mmol) da solução de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foi diluída em água (5 mL). O pH da solução foi ajustado para 7 com adição de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sólido. A mistura foi esfriada a  $0^\circ\text{C}$  em banho de gelo. Uma solução do *N-R*-sulfonilditiocarbimato apropriado (0,4 mmol) em  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) foi adicionada. A mistura foi agitada por 15 minutos, protegida da luz. O sólido castanho obtido foi filtrado, lavado com água destilada e secado sob pressão reduzida por 1 dia.



Equação 3- Síntese de bis(*N-R*-sulfonilditiocarbimato)aurato(III) de potássio

Essas substâncias são relativamente estáveis, mas decompõem após alguns meses em temperatura ambiente. São solúveis em dimetilsulfóxido, dimetilformamida e insolúveis em água e nos demais solventes orgânicos. Não foram obtidos cristais. Todos os complexos de ouro são inéditos.

Dados:

-  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^b)_2]$  : Análise Elementar: calculada: 24,07% C, 1,44% H, 4,00% N, 28,19% Au; experimental: 23,01% C, 1,50% H, 3,94% N, 27,51% Au.  $P_f(^{\circ}\text{C})$ : 238,6-239,1. Condutividade ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ): 34,1. Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ): 1443 ( $\nu_{\text{CN}}$ ); 1303 ( $\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$ ); 1155 ( $\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$ ); 938 ( $\nu_{\text{ass}}\text{CS}_2$ ); 403, 354 ( $\nu_{\text{AuS}}$ ). UV/Vis [ $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )]: 290(52763) ( $\pi \rightarrow \pi^*$  (CSS)); 325(34253) (TC); 395 (796) ( $d \rightarrow d$ ); 445 (352) ( $d \rightarrow d$ ). RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz)  $\delta$ : 7,85-7,83 (m, 4H, H2' e H6'); 7,67-7,65 (m, 2H); 7,61-7,59 (m, 4H, H3' e H5'). RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz)  $\delta$ : 141,42(C1'); 127,48(C2' e C6'); 129,95 (C3' e C5'); 133,91(C4'); 192,23(C=N).

- K[Au(L<sup>c</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 26,31% C, 1,94% H, 3,85% N, 26,04% Au; experimental: 25,95% C, 2,01% H, 3,82% N, 26,04% Au. P<sub>f</sub> (°C): 240,2-240,9. Condutividade ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ): 32,3. Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ): 1458( $\nu_{\text{CN}}$ ); 1285( $\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$ ); 1154( $\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$ ); 937 ( $\nu_{\text{ass}}\text{CS}_2$ ); 419, 375 ( $\nu_{\text{AuS}}$ ). UV/Vis [ $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )]: 290(62534) ( $\pi \rightarrow \pi^*$  (CSS)); 325(40189) (TC). 390 (782) (d $\rightarrow$ d); 445 (321) (d $\rightarrow$ d). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz)  $\delta$ : 7,76 (m, 4H, H2' e H6'); 7,41 (m, 4H, H3' e H5'); 2,40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz)  $\delta$ : 144,36 (C1'); 127,63 (C2'e C6'); 130,36 (C3' e C5'); 138,65 (C4'); 20,61(CH<sub>3</sub>); 191,66(C=N).

- K[Au(L<sup>d</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 26,31% C, 1,94% H, 3,85% N, 27,10% Au, experimental: 25,27% C, 1,96% H, 3,62% N, 27,63% Au. P<sub>f</sub> (°C): 224,4-225,3. Condutividade ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ): 33,6. Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ): 1437( $\nu_{\text{CN}}$ ); 1301( $\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$ ); 1155 ( $\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$ ); 940 ( $\nu_{\text{ass}}\text{CS}_2$ ); 412,355( $\nu_{\text{AuS}}$ ). UV/Vis [ $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )]: 290(40717) ( $\pi \rightarrow \pi^*$  (CSS)); 319 (25367) (TC). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz)  $\delta$ : 7,88 (d,  $J = 7,8$ , 2H, H2' e H6'); 7,53-7,49 (m, 2H, H4'); 7,40-7,37 (m, 4H, H3' e H5'); 2,51 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz)  $\delta$ : 139,58 (C1'); 128,12; 126,41 (C2' e C6'); 137,26; 132,51 (C3' e C5'); 133,39 (C4'); 20,00(CH<sub>3</sub>); 191,12(C=N).

- K[Au(L<sup>f</sup>)<sub>2</sub>] : Análise Elementar: calculada: 21,91% C, 1,05% H, 3,65% N, 25,66% Au; experimental: 21,47% C, 1,07% H, 3,46% N, 26,10% Au. P<sub>f</sub> (°C): 165,2-166,8. Condutividade ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ): 227. Infravermelho (Csl,  $\nu_{\text{máx.}}/\text{cm}^{-1}$ ): 1428( $\nu_{\text{CN}}$ ); 1306( $\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$ ); 1155( $\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$ ); 944( $\nu_{\text{ass}}\text{CS}_2$ ); 410,352 ( $\nu_{\text{AuS}}$ ). UV/Vis [ $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )]: 291(37123) ( $\pi \rightarrow \pi^*$  (CSS)); 321(25953) (TC). RMN <sup>1</sup>H (200 MHz)  $\delta$ : 7,85 (d,  $J = 7,9$ , 4H, H2' e H6'); 7,66 (d,  $J = 7,8$ , 4H, H3' e H5'). RMN <sup>13</sup>C (50 MHz)  $\delta$ : 139,67(C1'); 128,86(C2'e C6'); 129,49 (C3' e C5'); 138,19(C4'); 192,59 (C=N)

## 1.5. Discussão dos resultados

Na seção 1.4 foram descritas as sínteses de complexos de zinco, platina e ouro com *N-R*-sulfonilditiocarbimatos de potássio. A figura 9 mostra um esquema dessas sínteses. Os dados de análises elementares estão consistentes com as estruturas propostas. Os dados de condutância eletrolítica entre 200 e 300  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  confirmam a proporção 2:1 (cátion:complexo aniônico) para os compostos de zinco e platina, e entre 100 e 200  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  confirmam a proporção 1:1 (cátion:complexo aniônico) para os compostos de ouro [61].

Nesta seção serão discutidos os dados obtidos pelas espectroscopias de infravermelho, eletrônica, ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e difração de raios-X, com o objetivo de elucidar as estruturas dos complexos sintetizados neste trabalho.

Complexos contendo grupos  $\text{MS}_4$  podem ser tetraédricos ou quadráticos. Espera-se que os complexos de zinco sejam tetraédricos, pois, como zinco(II) é uma espécie  $d^{10}$  o fator mais importante para a definição da geometria será o efeito estérico. Nos demais complexos que contêm íons de configuração  $d^8$ , pode existir uma vantagem energética na adoção da geometria quadrática. Veja a figura 13. De modo geral, os complexos com íons  $d^8$  das segunda e terceira séries de transição são quadráticos devido a um maior valor de  $10 Dq$  quando comparados com complexos da primeira série de transição. Assim, espera-se que os complexos de ouro e platina sejam quadráticos [48, 60].

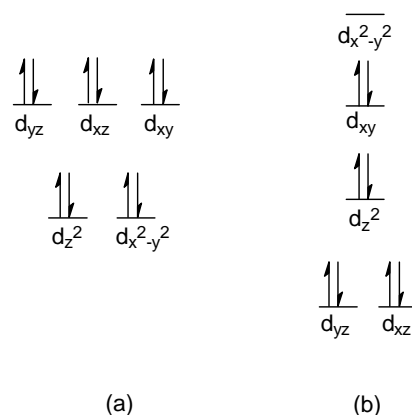


Figura 13: Diagrama eletrônico para espécie (a)d<sup>10</sup> tetraédrico e (b)d<sup>8</sup> quadrático

### 1.5.1. Espectroscopia vibracional

No espectro no infravermelho de complexos de ditio-carbamatos, três regiões merecem especial atenção, por fornecerem as informações necessárias para a caracterização estrutural e eletrônica desses compostos: a banda em torno de 1500 cm<sup>-1</sup> (estiramento CN), a banda correspondente ao estiramento CS na região de 1030 a 950 cm<sup>-1</sup> e a banda de estiramento MS em 400-300 cm<sup>-1</sup> [62].

As posições das bandas mais relevantes observadas nos espectros vibracionais dos compostos de zinco, platina e ouro são reportados na tabelas 7,8 e 9.

Tabela 7: Dados obtidos a partir de espectros no infravermelho de complexos de zinco em Csl (cm<sup>-1</sup>)

Substâncias	vCN	v <sub>ass</sub> SO <sub>2</sub>	v <sub>sim</sub> SO <sub>2</sub>	v <sub>ass</sub> CS <sub>2</sub>	vZnS
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(L <sup>a</sup> ) <sub>2</sub> ]	1393	1266	1109	934	320
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(L <sup>b</sup> ) <sub>2</sub> ]	1370	1279	1143	937	341
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(L <sup>e</sup> ) <sub>2</sub> ]	1379	1279	1142	939	338
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(L <sup>f</sup> ) <sub>2</sub> ]	1397	1272	1146	932	342
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(L <sup>g</sup> ) <sub>2</sub> ]	1370	1270	1143	930	339
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(L <sup>h</sup> ) <sub>2</sub> ]	1394	1266	1145	936	337

Tabela 8: Dados obtidos a partir de espectros no infravermelho de complexos de platina em Csl ( $\text{cm}^{-1}$ )

Substâncias	$\nu_{\text{CN}}$	$\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{ass}}\text{CS}_2$	$\nu_{\text{PtS}}$
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{a}})_2]$	1423	1293	1123	926	338
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{b}})_2]$	1391	1296	1144	933	333
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{e}})_2]$	1376	1283	1145	934	330
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{f}})_2]$	1388	1296	1142	934	333
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{g}})_2]$	1387	1296	1139	936	335
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{h}})_2]$	1384	1287	1143	936	334

Tabela 9: Dados obtidos a partir de espectros no infravermelho de complexos de ouro em Csl ( $\text{cm}^{-1}$ )

Substâncias	$\nu_{\text{CN}}$	$\nu_{\text{ass}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{sim}}\text{SO}_2$	$\nu_{\text{ass}}\text{CS}_2$	$\nu_{\text{AuS}}$
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{b}})_2]$	1443	1303	1155	938	403, 354
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{c}})_2]$	1437	1301	1155	940	412, 355
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{d}})_2]$	1458	1285	1154	937	419, 375
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{f}})_2]$	1428	1306	1155	944	410, 352

A figura 14 mostra três formas canônicas possíveis para o ânion *N*-R-sulfonilditiocarbimato. Os ligantes livres apresentam uma banda forte em torno de  $1260 \text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu_{\text{CN}}$ , que pode ser obscurecida pelas bandas de  $\text{SO}_2$  [42,59]. Este valor indica uma grande contribuição das formas canônicas I e II para o híbrido de ressonância dos sais de ditiocarbimato de potássio. A banda devida à vibração da ligação C=N normalmente é observada acima de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  [63]. No caso dos ditiocarbimatos de potássio estudados neste trabalho, essa ligação pode ter um grande caráter de ligação simples. Esta possibilidade é confirmada pela ausência de bandas intensas acima da região de  $1300 \text{ cm}^{-1}$  em seus espectros.

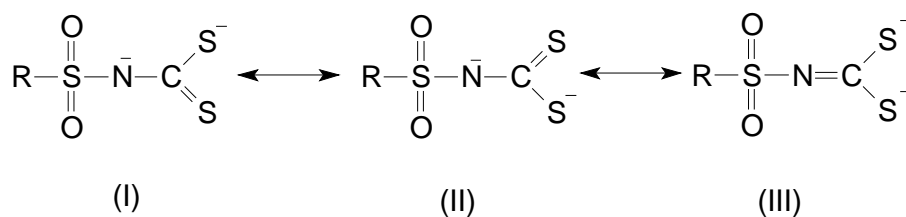


Figura 14: Formas canônicas do ânion N-R-sulfonilditiocarbimato

Analisando as tabelas 7, 8 e 9 pode-se notar que, com a complexação, houve um deslocamento das bandas atribuídas ao estiramento da ligação C=N para maiores números de onda. Essa mudança pode ser atribuída a um aumento da contribuição da forma canônica III com um conseqüente aumento do caráter de dupla ligação CN (Figura 15).

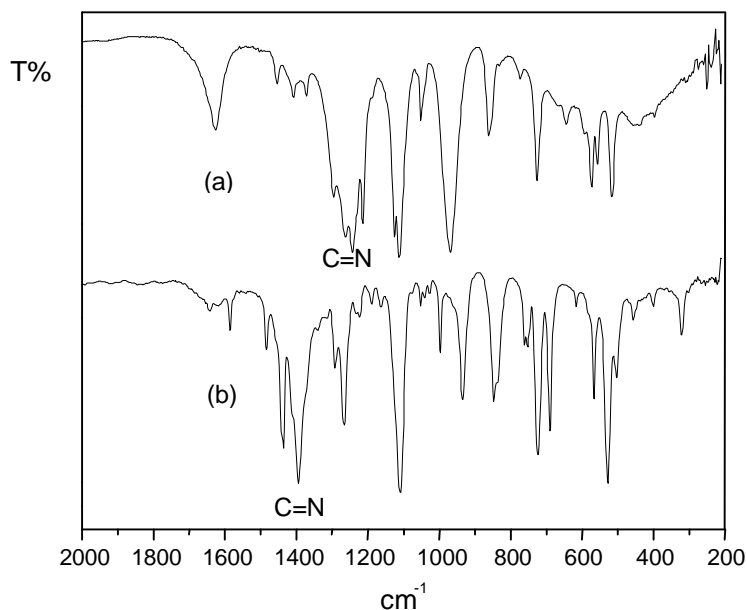


Figura 15: Espectros no infravermelho dos compostos (a)  $\text{K}_2\text{L}^{\text{a}}$  (b)  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{a}})_2]$  (pastilhas de CsI)

Nos espectros dos complexos de zinco e platina, observam-se várias bandas na região esperada para a banda de estiramento CN. A atribuição das bandas de estiramentos CN para os compostos contendo tetrabutilamônio e tetrafenilfosfônio como contra-íons não é simples.

Nos espectros dos complexos de zinco e platina várias bandas do cátion tetrafenilfosfônio e tetrabutilamônio estão superpostas às bandas dos ligantes (Figuras 16 e 17). Uma banda de maior intensidade aparece em  $1435\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao  $\nu(\text{C}=\text{C})$  do anel aromático do íon tetrafenilfosfônio [64]. Para o brometo de tetrabutilamônio, uma banda intensa é observada em  $1465\text{ cm}^{-1}$  e é atribuída às deformações assimétricas de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  [65]. Essas bandas aparecem no espectro dos complexos; mas uma outra banda aparece em torno de  $1380\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento CN.

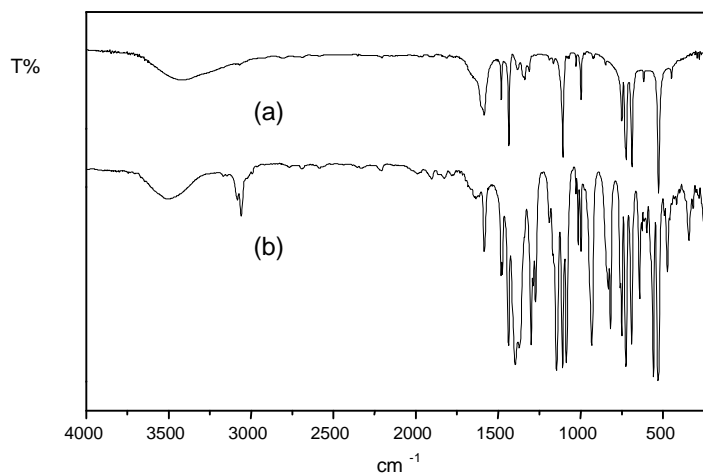


Figura 16: Espectro no infravermelho de (a)  $\text{PPh}_4\text{Br}$  (b)  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L})_2]$  (pastilha de CsI)

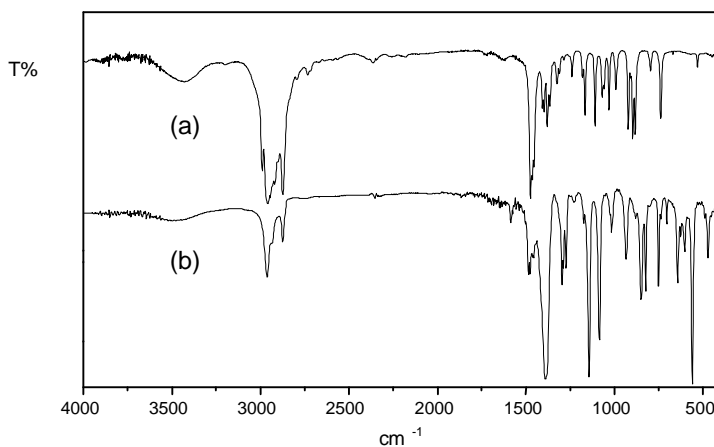


Figura 17: Espectro no infravermelho de (a)  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (pastilha KBr) (b)  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L})_2]$  (pastilha de CsI)

Nos espectros dos compostos de ouro, onde o contra-íon é potássio, existe apenas uma banda intensa na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Portanto, a banda mais intensa próxima a  $1400\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos complexos foi atribuída às vibrações da ligação C=N, como mostra a figura 18.

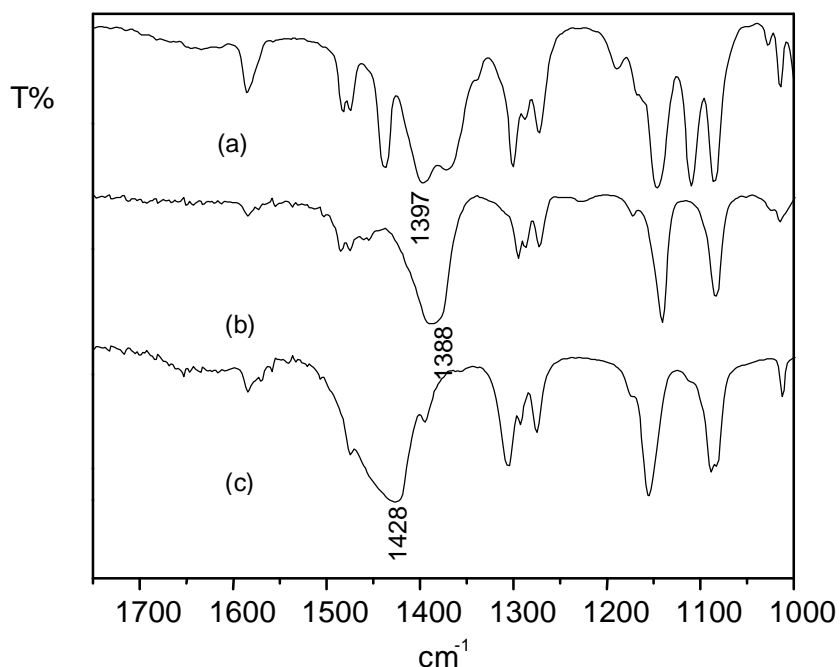


Figura 18: Região de estiramento da ligação C=N nos espectros no infravermelho dos compostos (a)  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^f)_2]$ , (b)  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^f)_2]$  e (c)  $\text{K}(\text{Au}(\text{L}^f)_2)$

Observam-se, na região de  $1350\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1160\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ , nos espectros dos complexos, duas bandas de absorção intensas, originadas, respectivamente, das deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo  $\text{SO}_2$  (Tabelas 7, 8 e 9) [64].

A região de  $950\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  é associada à frequência de estiramento assimétrico do grupo CSS. Esta faixa de números de onda é utilizada para distinguir entre a complexação por um ou dois átomos de enxofre [36]. A presença de apenas uma banda nessa região indica a complexação por dois átomos de enxofre. O desdobramento dessa banda indica coordenação de apenas um dos átomos de enxofre. Entretanto, há casos, como o do ligante 4-

$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCS}_2\text{K}_2$  em que também ocorre o desdobramento dessa banda (Figura 19), que pode ser atribuído a diferenças no comprimento das ligações CS [66].

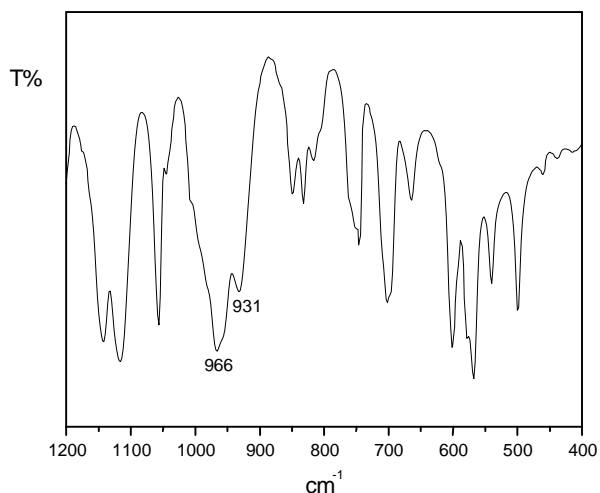


Figura 19: Região de estiramento da ligação CS do ligante  $\text{K}_2\text{L}^d$  (pastilha de CsI)

A banda média forte observada nos espectros de todos os ligantes e complexos na região entre 900 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento assimétrico  $\text{CS}_2$  por analogia com os ditiocarbamatos [63]. Nos complexos estudados não houve desdobramento dessa banda, indicando a complexação pelos dois átomos de enxofre. Esta banda foi observada em maiores números de onda nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio (em torno de 972  $\text{cm}^{-1}$ ) que nos espectros dos complexos (em torno de 935  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figura 20). Esse deslocamento é consistente com a complexação dos átomos de enxofre do grupo ditiocarbimato e com o aumento da importância da forma canônica III (Figura 14) nos complexos estudados.

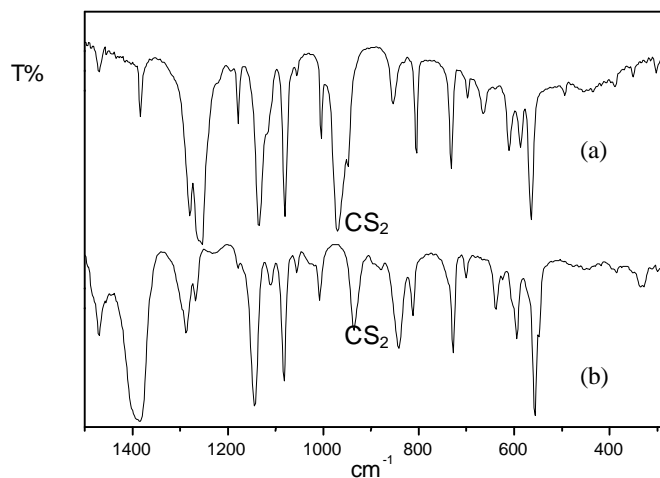


Figura 20: Região no infravermelho de estiramento da ligação CS nos espectros (a) do ligante  $K_2L^g$  e (b) do o complexo  $(Bu_4N)_2[Pt(L^g)_2]$  (pastilha de CsI)

Uma banda de intensidade variável observada na região de 300 a 400  $cm^{-1}$  aparece nos espectros de todos os complexos, mas não está presente nos espectros dos ligantes (Figuras 21 e 22). Esta banda foi atribuída ao estiramento da ligação MS [63].

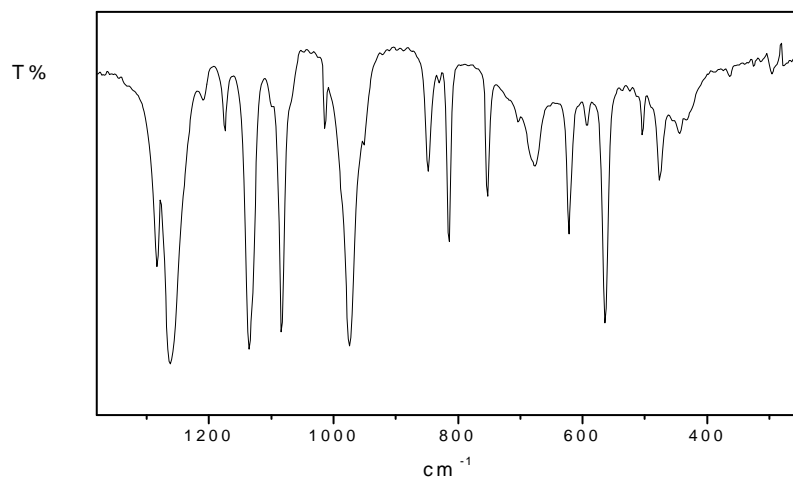


Figura 21: Espectro no infravermelho do ligante  $K_2L^f$  (pastilha de CsI)

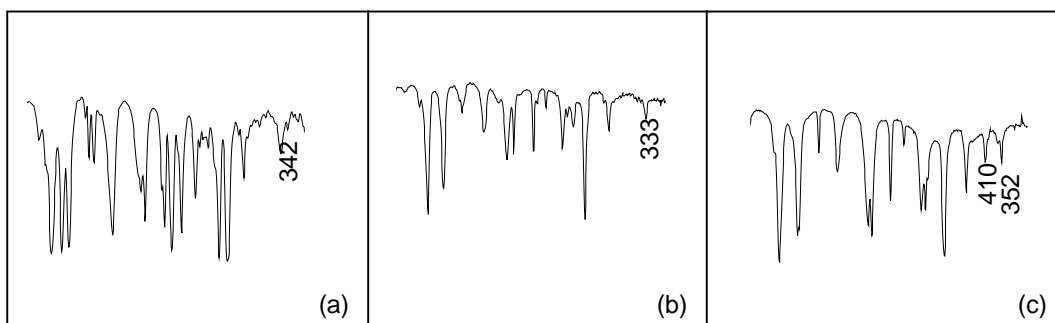


Figura 22: Região de estiramento da ligação M-S nos espectros dos complexos (a)  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$ , (b)  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^1)_2]$  e (c)  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^1)_2]$

Os espectros dos complexos de zinco mostram uma banda de baixa intensidade na região de  $320\text{-}342\text{ cm}^{-1}$  característica da vibração do estiramento da ligação Zn-S [67]. Para os complexos de platina a faixa do estiramento da ligação Pt-S vai de  $333\text{-}338\text{ cm}^{-1}$ . O espectro vibracional dos complexos de ouro mostra duas bandas na região de  $403\text{-}419\text{ cm}^{-1}$  e  $352\text{-}375\text{ cm}^{-1}$  indicando a coordenação do ouro pelos átomos de enxofre do ditiocarbimato. Esta região é típica da ligação Au-S [60].

Em complexos de geometria tetraédrica são esperadas duas bandas devidas ao estiramento MS e em complexos quadráticos, três bandas. Neste trabalho não foi possível fazer essa distinção, pois algumas bandas são de baixo número de onda, abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$ , não sendo observadas nos espectros no infravermelho [63].

### 1.5.2. Espectroscopia eletrônica

Ditiocarbamatos mostram três máximos de absorção na região do ultravioleta do espectro eletrônico. Um máximo de baixa intensidade entre 330 e 360 nm é característico da transição  $n \rightarrow \pi^*$  do átomo de enxofre. Uma banda com máximo de absorção entre 275 e 260 nm e outra na região de 240 e 260 nm, correspondem às transições dos grupos S-C=S e N-C=S respectivamente [61].

As posições das bandas mais relevantes dos espectros eletrônicos dos compostos de platina e ouro são reportadas na tabelas 10 e 11.

Tabela 10: Bandas observadas nos espectros eletrônicos de ditiocarbimatos de platina(II). Soluções em acetonitrila. Concentração:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) em nm. Absortividades molares ( $\epsilon$ ) entre parênteses, em  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Complexos	Banda I	Banda II	Banda III
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^a)_2]$	260 (60365)	360 (24105)	420 (2818)
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^b)_2]$	259(58850)	375(27642)	430(2918)
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^c)_2]$	259 (54540)	374 (22311)	424 (2744)
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^d)_2]$	260(56143)	375(22196)	430(2838)
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^e)_2]$	260(77499)	375(28024)	435(3792)
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^f)_2]$	260 (63937)	379 (24928)	430 (2950)
Atribuições	$\pi \rightarrow \pi^*$ (CSS)	$n \rightarrow \pi^*$	Transf. carga

Tabela 11: Bandas observadas nos espectros eletrônicos de ditiocarbimatos de ouro (III). Soluções em dimetilsulfóxido. Concentração:  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Comprimento de onda ( $\lambda$ ) em nm. Absortividades molares ( $\epsilon$ ) entre parênteses,  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Complexos	Banda I	Banda II	Banda III	Banda IV
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^b)_2]$	290(52763)	325(34253)	395(796)	445(352)
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^c)_2]$	290(62534)	325(40189)	390(782)	445(321)
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^d)_2]$	290(40717)	319(25367)	n/ observado	n/ observado
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^e)_2]$	291(37123)	321(25953)	n/ observado	n/ observado
Atribuições	$\pi \rightarrow \pi^*$ (CSS)	Transf. carga	d $\rightarrow$ d	d $\rightarrow$ d

No caso dos espectros eletrônicos dos compostos de zinco, apenas uma banda muito intensa foi observada, na região de 270 nm. A atribuição dessa banda é difícil, pois o cátion tetrafenilfosfônio absorve fortemente nessa região e as bandas de transições dos ligantes devem estar obscurecidas (Figura 23).

As transições d-d são ausentes para o Zn(II) que é uma espécie  $d^{10}$  [68].

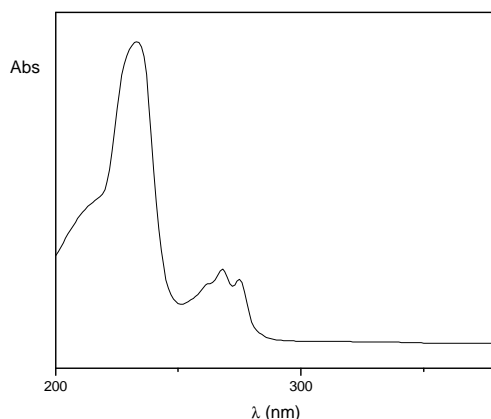


Figura 23: Espectro eletrônico de  $\text{PPh}_4\text{Br}$  em acetonitrila ( $C = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

Para os complexos de platina são observadas três bandas nos espectros eletrônicos, em acetonitrila (Tabela 10). A banda de baixa intensidade localizada acima de 400 nm pode ser atribuída à transição de transferência de carga. Esta banda é também observada em complexos do tipo  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  [38]. A banda em torno de 260 nm é atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do grupo CSS. A banda II corresponde à transição  $n \rightarrow \pi^*$  dos átomos de enxofre [36]. Veja exemplo na figura 24.

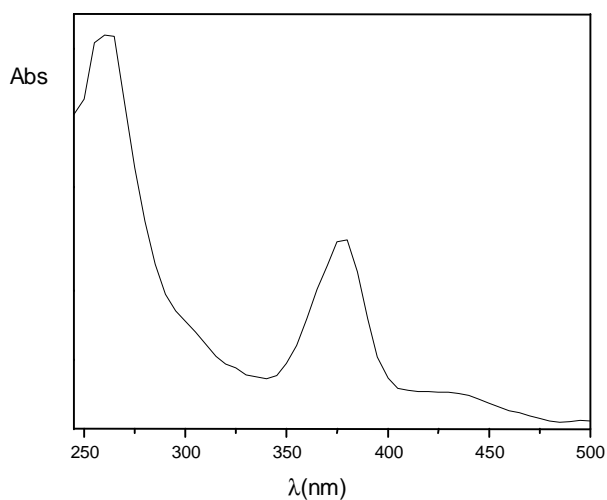


Figura 24: Espectro eletrônico do  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L})_2]$  em acetonitrila ( $C = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

Os espectros eletrônicos dos complexos de ouro(III) mostram duas bandas na região de 290 a 325 nm (Figura 25). Elas correspondem às transições do grupo CSS e de transferência de carga respectivamente (Tabela 11).

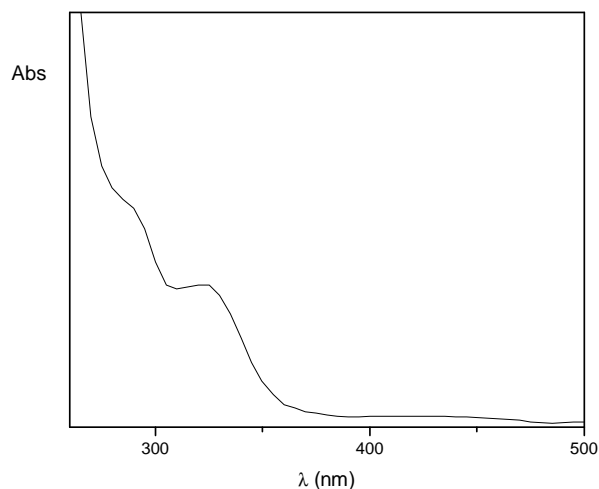


Figura 25: Espectro eletrônico do  $K[Au(L^b)_2]$  em DMSO ( $C = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )

Nos espectros dos compostos  $K[Au(L^b)_2]$  e  $K[Au(L^c)_2]$  dois ombros são observados na região de 390 a 445 nm, atribuído a transições  $d \rightarrow d$ . A posição e a intensidade desses ombros indicam um ambiente quadrático plano em torno do cátion ouro(III) [60].

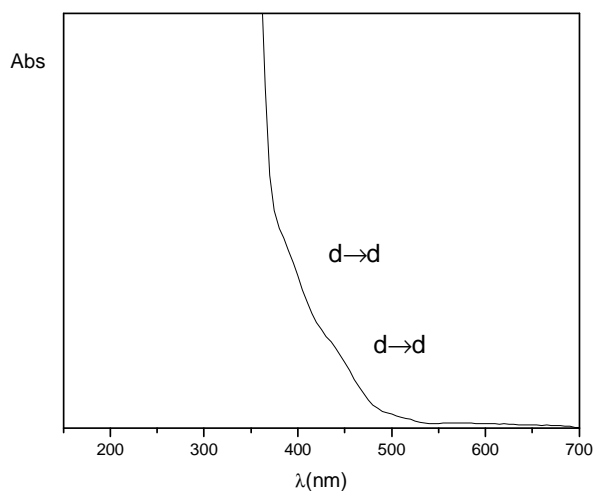


Figura 26: Espectro eletrônico do  $K[Au(L^b)_2]$  em DMSO ( $C = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ )

### 1.5.3. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  dos compostos apresentam sinais bem definidos indicando compostos diamagnéticos. Este fato é importante, especialmente para o caso dos complexos de platina e ouro, pois se eles fossem tetraédricos, seriam paramagnéticos. Em todos os espectros de RMN das substâncias sintetizadas foram observados os sinais de hidrogênio e carbono consistentes com os grupos R utilizados. Além destes, estão presentes os sinais dos cátions tetrafenilfosfônio ou tetrabutilamônio, conforme cada caso. Estes últimos foram omitidos das tabelas para melhor exposição dos dados dos complexos. Finalmente, na maioria dos casos foi observado o sinal do átomo de carbono do grupo CN.

Para os sais de ditiocarbimatos de potássio utilizados neste trabalho não foram obtidos espectros de RMN, os dados foram obtidos da literatura. A numeração utilizada para os átomos de hidrogênio e de carbono é mostrada na figura 27.

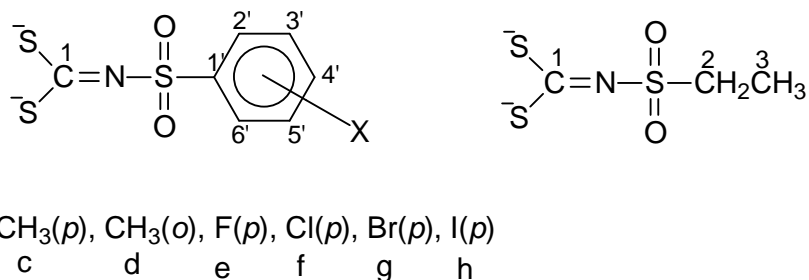


Figura 27: Numeração utilizada para a atribuição de sinais de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$

As tabelas 12, 13, 14 mostram os dados e as atribuições de sinais observados nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos para os complexos de zinco, platina e ouro respectivamente.

Tabela 12: Sinais  $\delta$  (ppm) de RMN  $^1\text{H}$  ( $J$  em Hz) de complexos de zinco(II) em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)

Compostos	H(2'), H(6')	H(4')	H(3'), H(5')	H(2)	H(3)
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^a)_2]$				3,15 (m,4H)	1,23 (m, 6H)
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^b)_2]$	7,91-7,87 (4H,m)		7,27-7,18 (6H,m)		
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^e)_2]$	7,71-7,67 (4H, m)		6,84 (4H, t, $J=7,7$ )		
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^f)_2]$	7,83-7,55 (4H, m)		7,12 (4H, d, $J=8.0$ )		
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^g)_2]$	7.78-7.57 (4H, m)		7.30 (4H, d, $J=8.0$ )		
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^h)_2]$	7,67 (4H, pseudo-d, $J=1,4$ )		7,99-7,97 (4H, m)		

Em todos os espectros dos complexos de zinco(II) os sinais do cátion tetrafenilfosfônio aparecem na região de grupo aromático em torno de  $\delta = 8,0$ , como podemos mostrar no exemplo da figura 30. As curvas de integração são consistentes com a proporção 2:1 entre o cátion tetrafenilfosfônio e o ânion complexo.

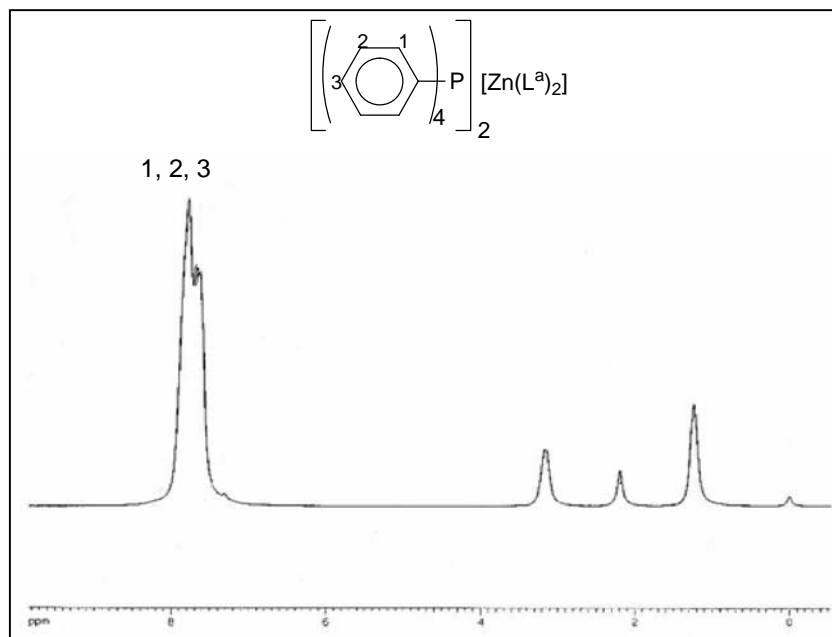


Figura 28: RMN  $^1\text{H}$  do  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^a)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)

Tabela 13: Sinais  $\delta$  (ppm) de RMN  $^1\text{H}$  ( $J$  em Hz) de complexos de platina(II) em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)

Compostos	H(2'), H(6')	H(4')	H(3'), H(5')	H(2)	H(3)
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{a}})]_2$				3,15 (4H, q, $J=7,1$ )	1,00 (6H, t, $J=6,9$ )
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{b}})]_2$	7,97 (4H, d, $J=6,7$ )		7,40-7,29 (6H, m)		
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{e}})]_2$	8,00 (4H, t, $J=7,1$ )		7,04 (4H, t, $J=8,4$ )		
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{f}})]_2$	7,92 (4H, d, $J=7,3$ )		7,34 (4H, d, $J=8,2$ )		
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{g}})]_2$	7,86 (4H, d, $J=8,3$ )		7,50 (4H, d, $J=8,3$ )		
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{h}})]_2$	7,52 (4H, d, $J=8,4$ )		7,86 (4H, d, $J=8,4$ )		

Nos espectros dos complexos de platina os sinais do cátion tetrabutilamônio aparecem em torno de  $\delta = 3,4$ ; 1,6; 1,4 e 0,9. As curvas de integração estão consistentes com a proporção de 2:1 (cátion: complexo) para os complexos de platina (II).

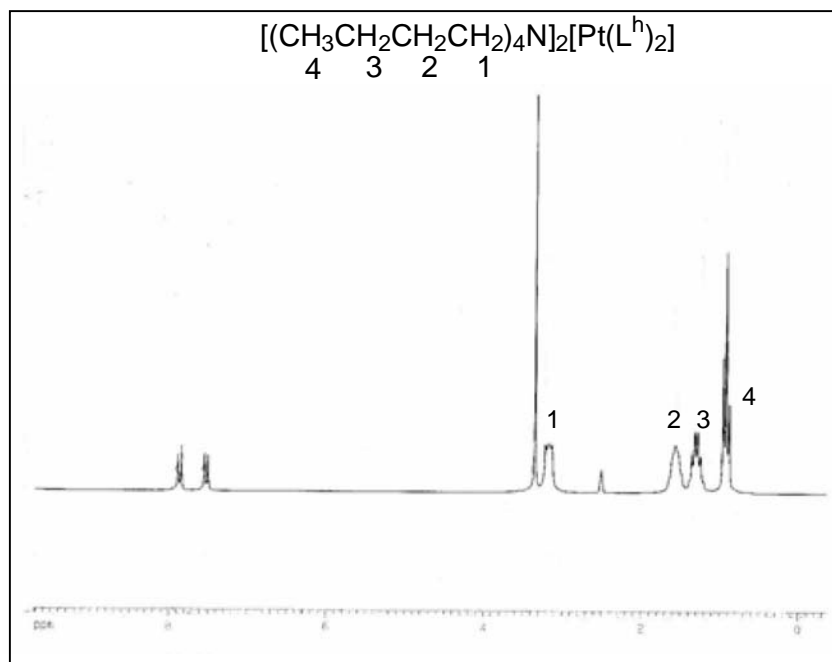


Figura 29: RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{h}})]_2$  em DMSO (200 MHz)

Nos complexos de zinco(II) e de platina(II) alifáticos os sinais dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  aparecem em  $\delta = 3,15$  e  $\delta \approx 1,13$ ; demonstrando que esses sinais são pouco afetados pela mudança do centro metálico.

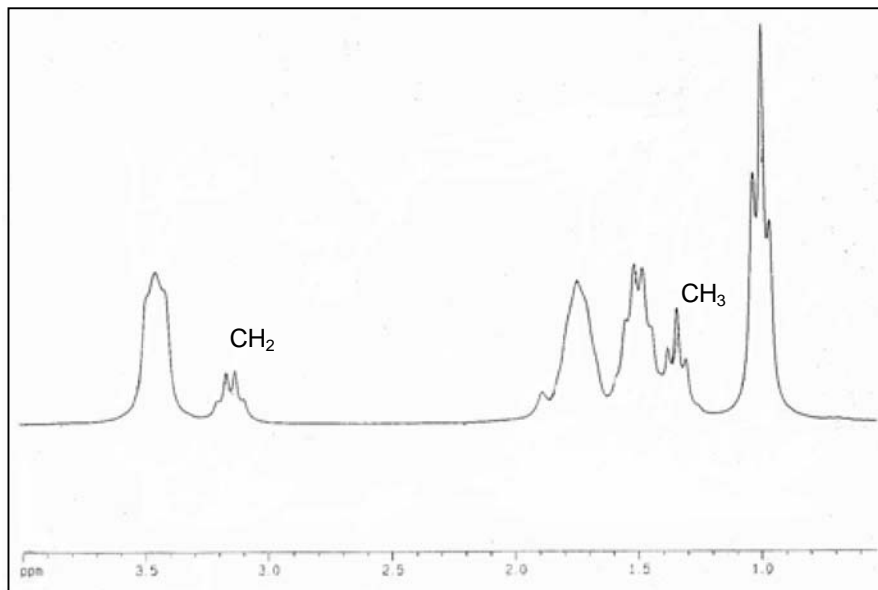


Figura 30: RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^h)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)

Essa mesma característica é observada quando se analisa os sinais dos átomos de hidrogênio do anel aromático. Pode-se perceber que não houve deslocamento significativo desses sinais quando se comparam complexos com diferentes centros metálicos e ligantes. Isso se deve à grande distância desses átomos com respeito aos átomos de enxofre que se coordenam.

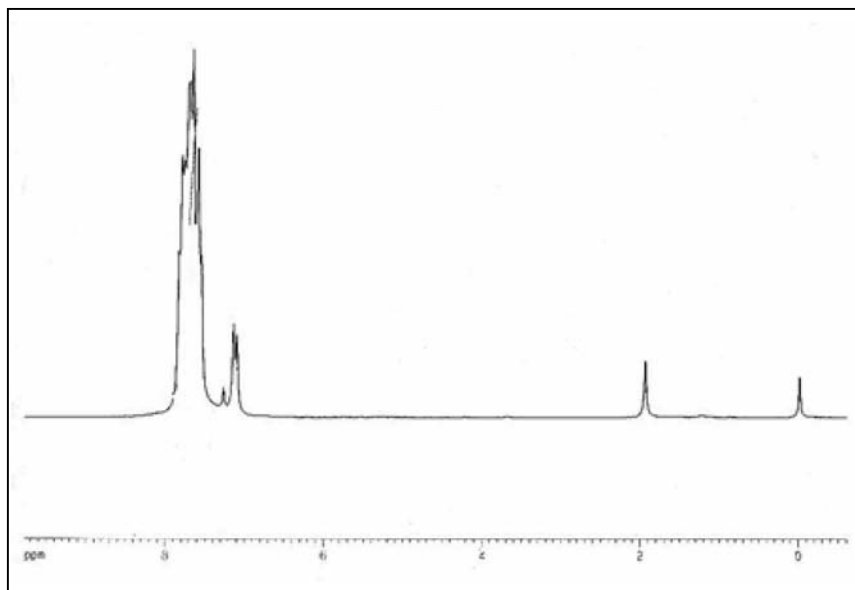


Figura 31: RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^9)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$ (200 MHz)

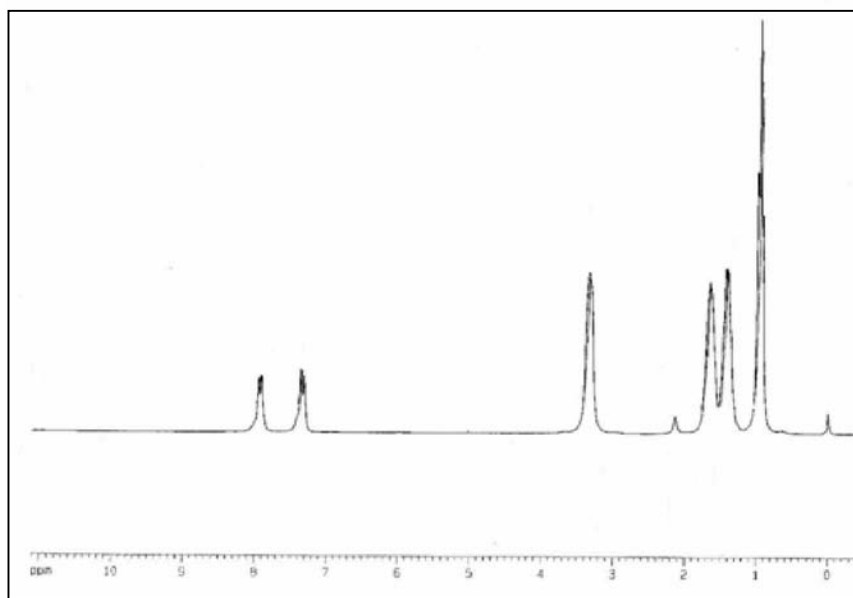


Figura 32: RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^h)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$ (200 MHz)

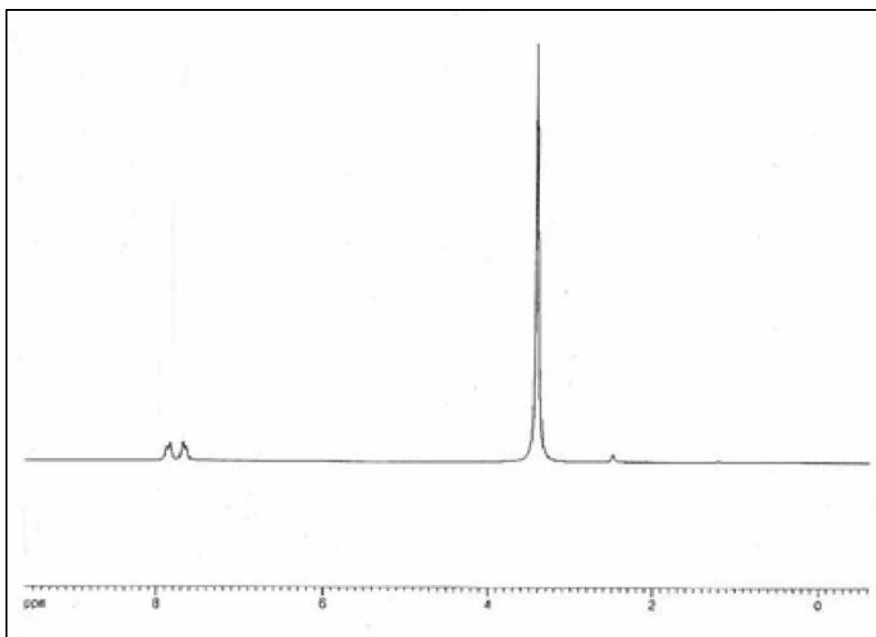


Figura 33: RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}(\text{Au}(\text{L})_2)$  em  $\text{DMSO}$ (200MHz)

Ao se analisar o RMN de hidrogênio (Figuras 34 e 35) dos compostos de zinco e platina com o ligante *N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato, podemos perceber que os sinais dos átomos de hidrogênio H3' e H5' aparecem como pseudo-tripletos. Isso se deve ao fato dos acoplamentos H-F terem os valores muito próximos aos dos acoplamentos H3'-H2' e H5'-H6' ( $J = 8$  Hz). No espectro do complexo de platina observa-se que o sinal dos átomos de hidrogênio H2' e H6' são mais complexos, pois os valores de acoplamentos são diferentes entre si ( $^4J_{\text{H2}',\text{F}} = 5$  a  $6$  Hz;  $^3J_{\text{H2}',\text{H3}'} = 6$  a  $10$  Hz) [64]. No composto com zinco o sinal de H2' e H6' está superposto aos sinais do cátion tetrafenilfosfônio.

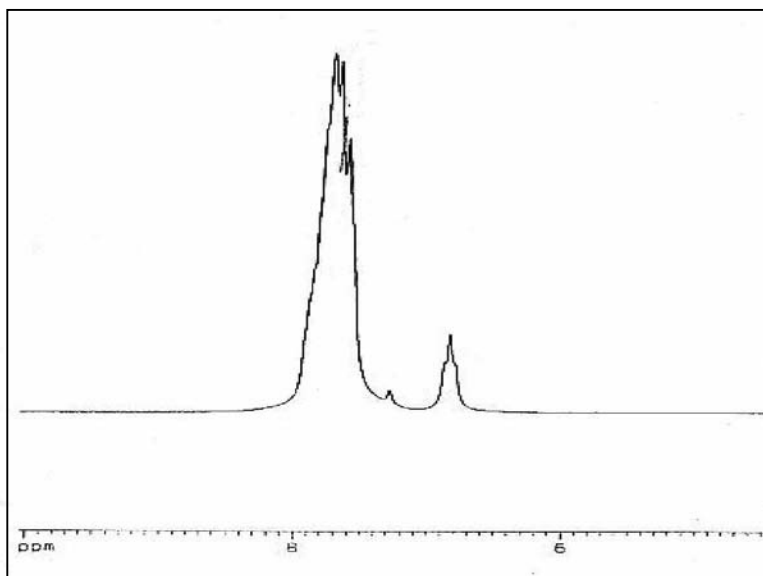


Figura 34: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^e)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)

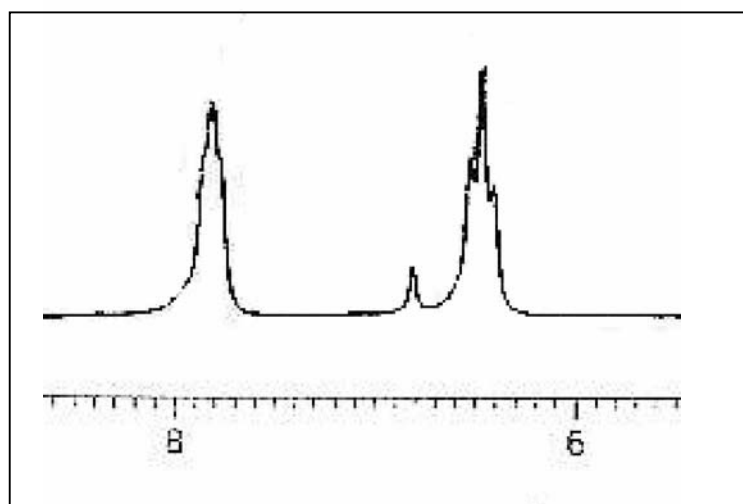


Figura 35: RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^e)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)

Tabela 14. Sinais  $\delta$  (ppm) de RMN  $^1\text{H}$  ( $J$  em Hz) de complexos de ouro(III) em  $\text{DMSO-d}_6$  (200 MHz)

Compostos	H(2'), H(6')	H(4')	H(3'), H(5')	$\text{CH}_3$
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{b}})_2]$	7,85-7,83 (4H, m)	7,67-7,65 (2H, m)	7,61-7,59 (4H, m)	
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{c}})_2]$	7,76 (4H, m)		7,41 (4H, m)	2,40 (6H, s)
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{d}})_2]$	7,88 (2H, d, $J=7,8$ )	7,53-7,49 (2H, m)	7,40-7,37 (4H, m)	2,51 (6H, s)
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{f}})_2]$	7,85 (4H, d, $J=7,9$ )		7,66 (4H, d, $J=7,8$ )	

Em todos os espectros dos complexos de ouro os sinais dos ânions *N-R*-sulfonilditiocarbimatos aparecem na região de grupo aromático em torno de  $\delta = 7,5$ , e os sinais do grupo metila em  $\delta = 2,45$ , como podemos mostrar no exemplo da figura 36. As curvas de integração são consistentes com a proporção 2:1 entre o ligante e o metal.

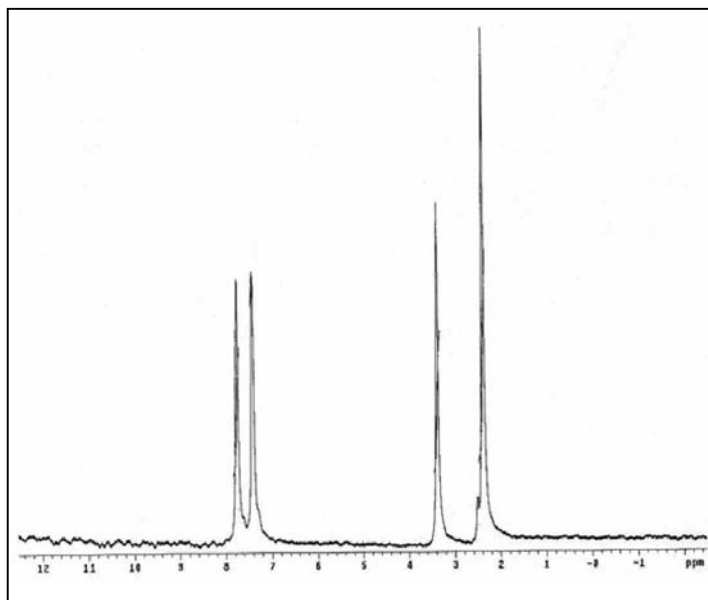


Figura 36: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{c}})_2]$  em  $\text{DMSO}$  (200 MHz)

Os dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos complexos de zinco, platina e ouro estão representados nas tabelas 15, 16 e 17. As tabelas omitem os sinais dos cátions tetrabutilamônio e tetrafenilfosfônio.

Tabela 15: Sinais  $\delta$ (ppm) de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$  (50 MHz) de complexos de zinco(II)

Compostos	C(1')	C(2'), C(6')	C(3'), C(5')	C(4')	C(2)	C(3)	C=N
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{a}})]_2$					45,72	8,4	208,41
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{b}})]_2$	143,64	127,55	127,91	130,85			209,76
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{c}})]_2$	139,48	130,56	114,31	163,76			210,13
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{d}})]_2$		(t, $J=10,0$ )	(d, $J=22,0$ )	(d, $J=249,0$ )			
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{e}})]_2$	142,09	127,65	129,60	136,37			210,55
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{g}})]_2$	142,56	129,81	134,43	130,62			210,00

Tabela 16: Sinais  $\delta$ (ppm) de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz) de complexos de platina(II)

Compostos	C(1')	C(2'), C(6')	C(3'), C(5')	C(4')	C(2)	C(3)	C=N
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{a}})]_2$					47,80	8,3	210,95
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{b}})]_2$	143,67	127,67	127,86	131,03			212,72
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{c}})]_2$	139,67	130,33	114,76	163,88			212,86
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{d}})]_2$		(d, $J=9,0$ )	(d, $J=22,0$ )	(d, $J=250,0$ )			
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{e}})]_2$	142,14	127,97	129,38	137,07			213,45
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{g}})]_2$	142,64	125,54	130,94	129,58			213,56
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{h}})]_2$	142,82	128,76	137,03	98,96			212,37

Tabela 17: Sinais  $\delta$ (ppm) de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz) de complexos de ouro(III)

Compostos	C(1')	C(2'), C(6')	C(3'), C(5')	C(4')	$\text{CH}_3$	C=N
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{b}})]_2$	141,42	127,48	129,95	133,91		192,23
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{c}})]_2$	144,36	127,63	130,36	138,65	20,61	191,66
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{d}})]_2$	139,58	128,12; 126,41	137,26; 132,51	133,39	20,00	191,12
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{e}})]_2$	139,67	128,86	129,49	138,19		192,59

Todos os espectros dos complexos de zinco(II) mostram os sinais de  $^{13}\text{C}$  para o cátion tetrafenilfosfônio. Esses sinais podem ser observados na figura 36 em  $\delta = 135,77$ ;  $134,51$ ;  $130,82$  e  $117,46$ . O sinal que aparece em  $\delta = 75$  é atribuído ao clorofórmio. Nos espectros dos complexos de platina aparecem os sinais do cátion tetrabutilamônio. Na figura 37, por exemplo, esses sinais podem ser visualizados em  $\delta = 57,56$ ;  $23,06$ ;  $19,17$  e  $13,47$ .

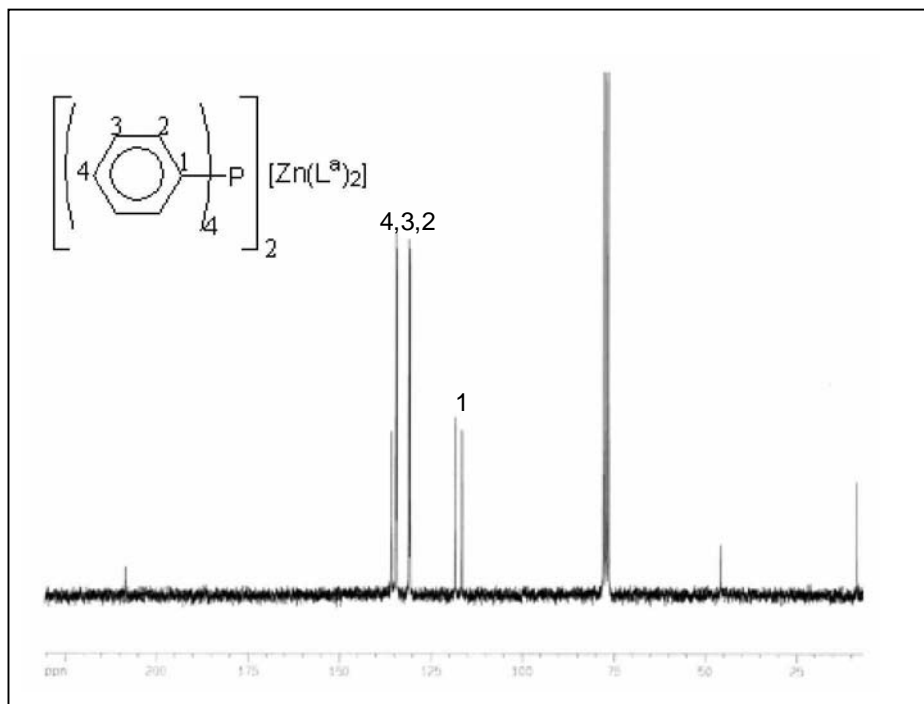


Figura 37: RMN  $^{13}\text{C}$  do  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^a)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (50 MHz)

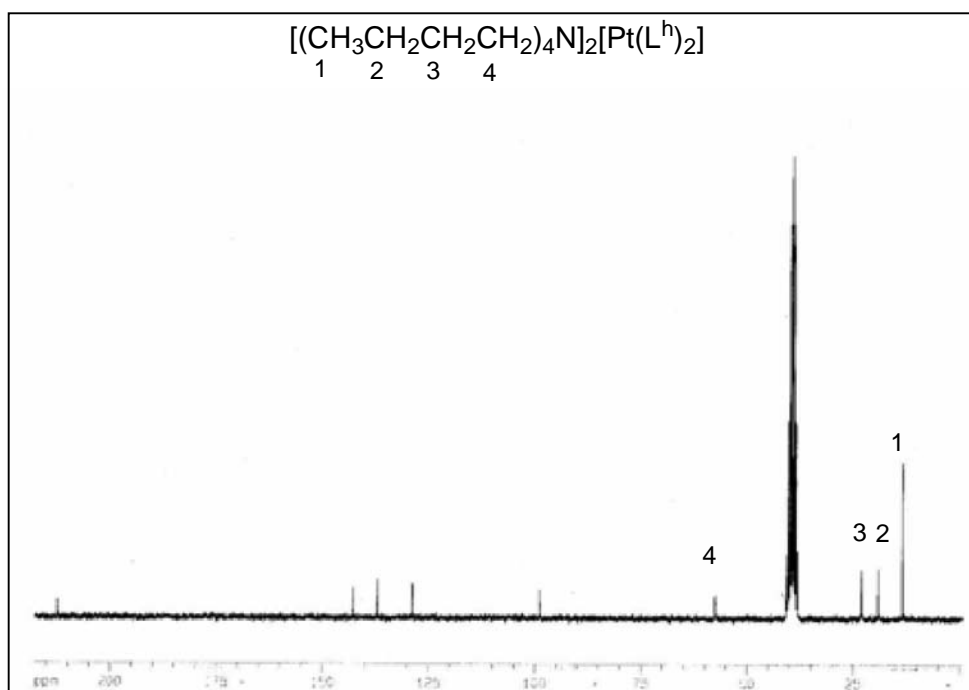


Figura 38: RMN  $^{13}\text{C}$   $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^h)_2]$  em  $\text{DMSO}$  (50 MHz)

Como se pode notar, nos espectros dos complexos de zinco(II) e platina(II) com o ligante *N*-4-fluorofenilsulfonilditiocarbimato (Figuras 39 e 40), os sinais de carbono C2',C6'( $\approx 130,00$ ), C3',C5' ( $\approx 114,0$ ) e C4' ( $\approx 163,76$ ) são dupletos devido ao acoplamento C-F [63]. Algo semelhante ocorre com o cátion tetrafenilfosfônio, os sinais dos átomos de carbono do anel aromático também aparecem como dupletos, pois ocorre o acoplamento C-P.

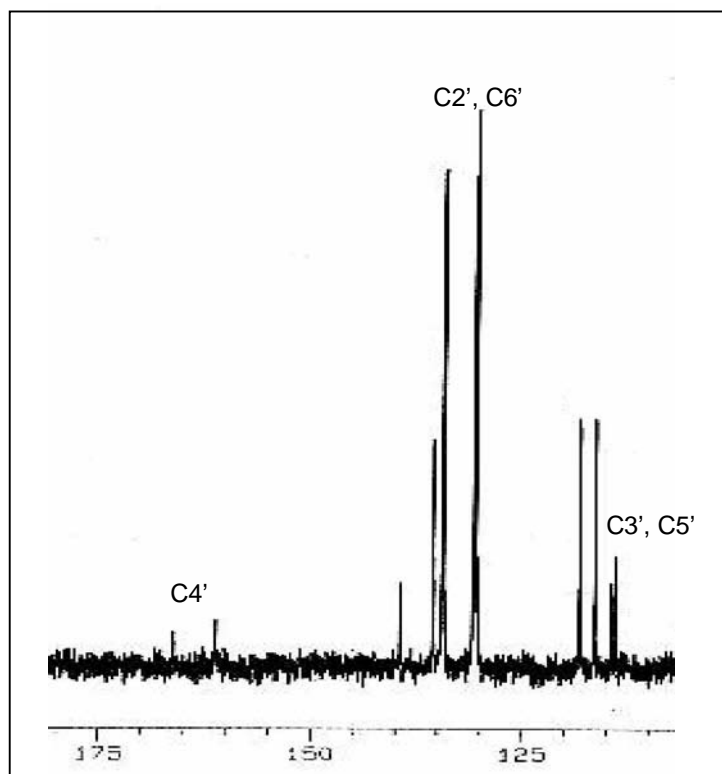


Figura 39: RMN  $^{13}\text{C}$  do  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^6)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (50 MHz)

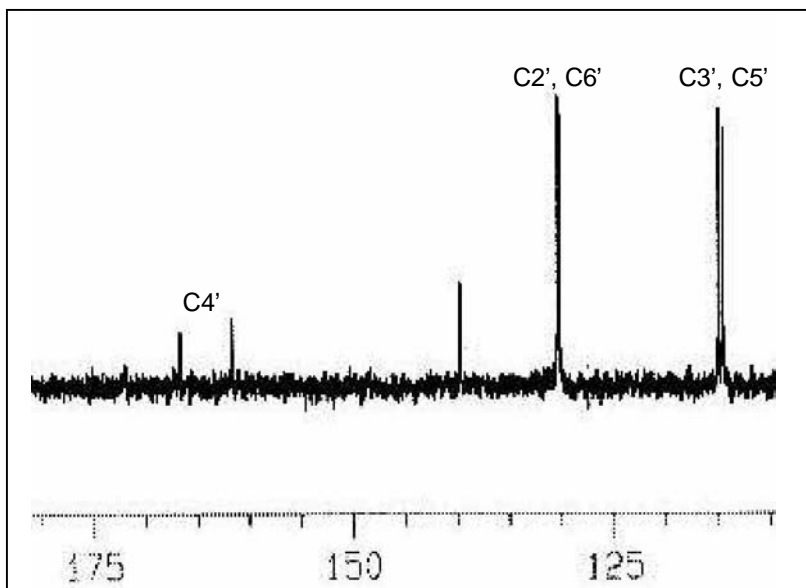


Figura 40:RMN <sup>13</sup>C do (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(L<sup>6</sup>)<sub>2</sub>] em CDCl<sub>3</sub>(50 MHz)

Observa-se pela análise das tabelas 4, 15, 16 e 17 que não houve grandes alterações na posição dos sinais dos átomos do carbono do anel ou do grupo etila dos complexos quando comparados ao dos ligantes. Porém, houve um deslocamento do sinal do carbono quaternário (C=N) do grupo ditiocarbimato. Na tabela 3, observa-se esse sinal em torno de  $\delta = 224$ , para os ligantes ditiocarbimatos. Para os complexos de zinco, platina e ouro esse sinal aparece em torno de  $\delta = 209, 213$  e  $192$ , respectivamente. Essa diferença está de acordo com o aumento da importância da forma canônica (III) (Figura 14) com a complexação, tornando esse carbono mais blindado.

Os espectros de RMN <sup>195</sup>Pt mostram um simpleto em torno de  $\delta = -3864$  para os complexos de platina. Este valor é também observado em compostos que contém o cromóforo PtS<sub>4</sub>, como por exemplo, [Pt(Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ( $\delta = -3835$ ) [70].

#### 1.5.4. Difração de raios X

Os compostos  $(PPh_4)_2[Zn(L^g)_2]$ ,  $(PPh_4)_2[Zn(L^h)_2]$ ,  $(Bu_4N)_2[Pt(L^e)_2]$  e  $(Bu_4N)_2[Pt(L^h)_2]$  tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios-X. Nas tabelas 5 e 6 estão resumidos alguns dados cristalográficos dos complexos de zinco(II) e platina(II).

Os compostos  $(PPh_4)_2[Zn(L^g)_2]$  e  $(PPh_4)_2[Zn(L^h)_2]$  cristalizam-se no sistema monoclinico. O composto  $(Bu_4N)_2[Pt(L^e)_2]$  cristaliza-se no sistema triclinico enquanto que  $(Bu_4N)_2[Pt(L^h)_2]$  cristaliza-se no sistema monoclinico. Os complexos  $(Bu_4N)_2[Pt(L^b)_2]$  e  $(Bu_4N)_2[Pt(L^g)_2]$ , que não são inéditos, cristalizam-se nos sistemas triclinico e monoclinico respectivamente [48].

Os estudos de difração de raios-X confirmam que nos complexos estudados o metal está coordenado a quatro átomos de enxofre de dois ligantes *N-R-sulfonilditiocarbimato*. Os complexos de zinco estão numa configuração tetraédrica distorcida que é manifestada claramente pelos ângulos de ligação S-Zn-S (Tabela 18). Já os compostos de platina estão numa configuração quadrática plana distorcida, que é confirmada pelos ângulos de ligação S-Pt-S (Tabela 19). A distorção na geometria desses compostos pode ser explicada pelo pequeno ângulo S-metal-S resultante da formação do anel quelato de quatro átomos após a complexação.

As distâncias e ângulos de ligação dos cátions tetrafenilfosfônio e tetrabutilamônio estão de acordo com os valores esperados. As ligações C-C e C-N no íon tetrabutilamônio têm o comprimento em torno de 1,50 Å, os ângulos C-C-C e C-N-C estão em torno de 109°. Para o tetrafenilfosfônio, os ângulos de C-P-C estão em torno de 1,9° e C-C-C do anel aromático em 1,20°, que é também observado para outros compostos [37].

Tabela 18: Alguns ângulos de ligação dos complexos  $[Zn(L^b)_2]^{2-}$ ,  $[Zn(L^c)_2]^{2-}$ ,  $[Zn(L^g)_2]^{2-}$  e  $[Zn(L^h)_2]^{2-}$

Ângulos	$[Zn(L^b)_2]^{2-*}$	$[Zn(L^c)_2]^{2-*}$	$[Zn(L^g)_2]^{2-}$	$[Zn(L^h)_2]^{2-}$
S1—Zn—S2	77,73(4)	76,91(6)	77,02(4)	77,06(6)
S11—Zn—S12	78,33(5)	77,56(6)	76,69(4)	75,46(6)
S1—Zn—S11	134,38(5)	128,45(7)	118,30(4)	117,94(6)
S2—Zn—S12	126,78(5)	134,87(7)	133,13(4)	133,99(7)
S1—Zn—S12	122,90(5)	121,51(7)	130,02(4)	130,64(7)
S2—Zn—S11	124,47(5)	125,77(7)	128,86(4)	128,95(7)
N1—C1—S1	128,9(3)	128,6(5)	128,3(2)	126,5(4)
N1—C1—S2	116,5(2)	117,4(5)	118,1(2)	118,3(4)
S1—C1—S2	114,6(2)	114,0(4)	113,64(19)	115,2(3)
C1—N1—S3	123,0(2)	119,9(4)	123,8(2)	125,0(4)
N1—S3—C2	105,2(2)	110,7(3)	106,38(15)	106,9(2)
O1—S3—N1	113,6(2)	114,6(3)	104,61(15)	112,0(2)
O2—S3—N1	104,4(2)	102,8(3)	112,73(15)	105,2(2)
C11—N11—S13	127,0(3)	121,5(5)	124,8(2)	123,9(4)
N11—C11—S11	124,8(4)	119,2(5)	128,3(2)	128,3(4)
N11—C11—S12	122,3(4)	127,9(5)	116,8(2)	117,2(4)
S11—C11—S12	112,2(2)	113,0(2)	114,88(19)	114,6(3)
N11—S13—C12	102,5(2)	109,0(3)	107,38(15)	106,4(2)
O11—S13—N11	106,2(2)	101,5(3)	104,78(15)	104,0(2)
O12—S13—N11	113,2(2)	116,0(3)	111,80(15)	112,4(3)
O11—S13—O12	116,0(2)	116,7(3)	117,95(16)	117,5(3)

\*Referência [46]

Tabela 19: Alguns ângulos de ligação dos complexos  $[Pt(L^b)_2]^{2-}$ ,  $[Pt(L^e)_2]^{2-}$ ,  $[Pt(L^g)_2]^{2-}$  e  $[Pt(L^h)_2]^{2-}$

Ângulos	$[Pt(L^b)_2]^{2-*}$	$[Pt(L^e)_2]^{2-}$	$[Pt(L^g)_2]^{2-*}$	$[Pt(L^h)_2]^{2-}$
S1—Pt—S2	74,65(2)	73,88(5)	74,69(13)	74,39(4)
S1 <sup>i</sup> —Pt—S2	105,35(2)	106,12(5)	107,49(16)	105,61(4)
C1—S1—Pt	88,94(7)	89,50(13)	87,01(15)	88,52(12)
C1—S2—Pt	88,48(7)	89,68(13)	88,92(13)	88,95(13)
S1—C1—S2	107,87(11)	106,9(2)	108,5(2)	108,0(2)
N1—C1—S1	131,25(16)	131,5(3)	130,0(3)	130,5(3)
N1—C1—S2	120,88(16)	121,6(3)	121,5(3)	121,5(3)
O1—S3—O2	116,35(10)	117,52(16)	116,93(16)	117,25(18)
O1—S3—N1	112,81(9)	114,38(16)	111,99(16)	105,48(17)
O2—S3—N1	105,63(10)	106,24(16)	105,79(16)	112,12(17)
O1—S3—C2	107,96(10)	106,39(17)	107,15(17)	105,71(17)
O2—S3—C2	106,19(9)	106,44(18)	105,4(14)	107,87(17)
N1—S3—C2	107,39(9)	104,90(15)	107,2(11)	107,93(17)
C1—N1—S3	122,06(15)	123,2(3)	121,5(3)	121,9(3)

\*Referência [48]

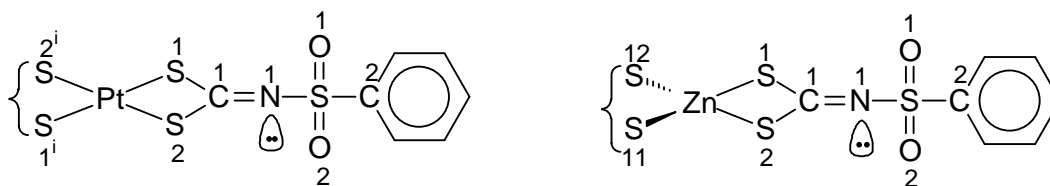


Figura 41: Numeração dos átomos nos complexos utilizada nos estudos por difração de raios-X

Os ângulos N1-C1-S1 de 128,3(2)°, 126,5(4)°, 121,6(3)° e 121,5(3)° dos compostos  $[Zn(L^g)_2]^{2-}$ ,  $[Zn(L^h)_2]^{2-}$ ,  $[Pt(L^e)_2]^{2-}$  e  $[Pt(L^h)_2]^{2-}$  são significativamente maiores que N1-C1-S2 (118,1(2)°, 118,3(4)°, 106,9(2)°, 108,0(2)°). Essa diferença é devido à interação repulsiva entre o grupo  $RSO_2$  e o átomo S1, que estão em posição *cis* em relação à ligação C1-N1. O efeito estérico entre o grupo R-sulfonil e o átomo de enxofre S1 é maior que a repulsão entre os elétrons não ligantes do nitrogênio N1 e enxofre S2 conduzindo a um aumento no ângulo de ligação N1-C1-S1 (Figura 41).

Tabela 20: Algumas distâncias de ligação dos complexos  $[Zn(L^b)_2]^{2-}$ ,  $[Zn(L^c)_2]^{2-}$ ,  $[Zn(L^g)_2]^{2-}$  e  $[Zn(L^h)_2]^{2-}$  (Å)

Ligação	$[Zn(L^b)_2]^{2-*}$	$[Zn(L^c)_2]^{2-*}$	$[Zn(L^g)_2]^{2-}$	$[Zn(L^h)_2]^{2-}$
Zn-S1	2,344(2)	2,321(2)	2,3572(11)	2,3657(16)
Zn-S2	2,336(2)	2,365(2)	2,3351(13)	2,3325(19)
Zn-S11	2,363(2)	2,321(2)	2,3620(13)	2,3532(18)
Zn-S12	2,320(2)	2,379(2)	2,3385(12)	2,394(2)
C1-S1	1,742(3)	1,758(6)	1,751(3)	1,743(5)
C1-S2	1,749(4)	1,716(6)	1,740(3)	1,723(5)
C1-N1	1,297(4)	1,333(6)	1,298(4)	1,312(6)
N1-S3	1,632(3)	1,621(5)	1,619(3)	1,635(4)
O1-S3	1,448(3)	1,420(4)	1,441(2)	1,439(4)
O2-S3	1,432(3)	1,444(4)	1,438(2)	1,442(4)
C2-S3	1,763(4)	1,773(6)	1,770(4)	1,764(5)

\*Referência [46]

Tabela 21: Algumas distâncias de ligação dos complexos  $[Pt(L^b)_2]^{2-}$ ,  $[Pt(L^e)_2]^{2-}$ ,  $[Pt(L^g)_2]^{2-}$  e  $[Pt(L^h)_2]^{2-}$  (Å)

Ligação	$[Pt(L^b)_2]^{2-*}$	$[Pt(L^e)_2]^{2-}$	$[Pt(L^g)_2]^{2-*}$	$[Pt(L^h)_2]^{2-}$
Pt-S1	2,3208(5)	2,3251 (14)	2,352(4)	2,3245(12)
Pt-S2	2,3227(5)	2,3146(13)	2,289(4)	2,3140(10)
C1-S1	1,733(2)	1,732(4)	1,732(4)	1,735(4)
C1-S2	1,750(2)	1,739(4)	1,737(4)	1,732(4)
C1-N1	1,293(3)	1,299(4)	1,313(4)	1,302(4)
N1-S3	1,623(2)	1,615(3)	1,619(3)	1,619(3)
O1-S3	1,443(2)	1,435(3)	1,441(3)	1,432(3)
O2-S3	1,446(2)	1,434(3)	1,438(3)	1,436(3)
C2-S3	1,781(2)	1,764(4)	1,79(4)	1,770(4)

\*Referência [48]

Em todos os complexos, a distância de ligação CS, do fragmento  $N=CS_2$ , é quase igual e ligeiramente menor que a distância típica da ligação C-S (1,8 Å) [47]. Essa menor distância confirma a importância das contribuições das formas canônicas I e II (Figura 14) que apresentam duplas ligações entre os átomos de enxofre e carbono.

As ligações C1-N1 do grupo ditiocarbimato estão em torno de 1,3 Å tanto nos complexos estudados quanto em complexos de zinco e platina publicados na literatura [46,48]. Segundo a literatura [69], o comprimento de uma ligação simples CN típica é de 1,46 Å e de uma ligação dupla CN típica é de 1,27 Å. Portanto, os complexos apresentam comprimento de ligação CN (de 1,293 a 1,333 Å) intermediário entre ligação simples e dupla.

As médias dos comprimentos das ligações Zn-S dos compostos estudados são maiores que as médias das ligações Pt-S (veja tabela 22 e 23). Esses comprimentos são semelhantes aos encontrados em ditiocarbamatos de zinco e platina [62a e 65a]. Nos complexos com ditiocarbamatos os comprimentos das ligações ZnS ( $\approx 2,34$ ) [4,6] são maiores que os das ligações Pt-S ( $\approx 2,29$ ) [71], característica também observada para os complexos com ditiocarbimatos [46,48].

Os resultados obtidos estão de acordo com as estruturas propostas. As figuras resultantes dos estudos de difração de raios-x encontram-se a seguir.

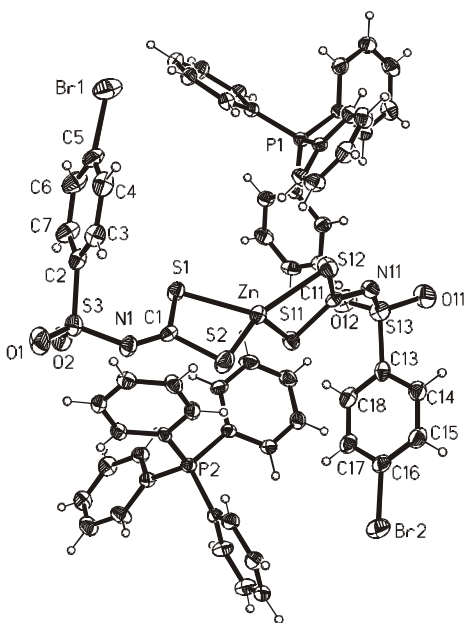


Figura 42: Estrutura de  $(PPh_4)_2[Zn(L^9)]$

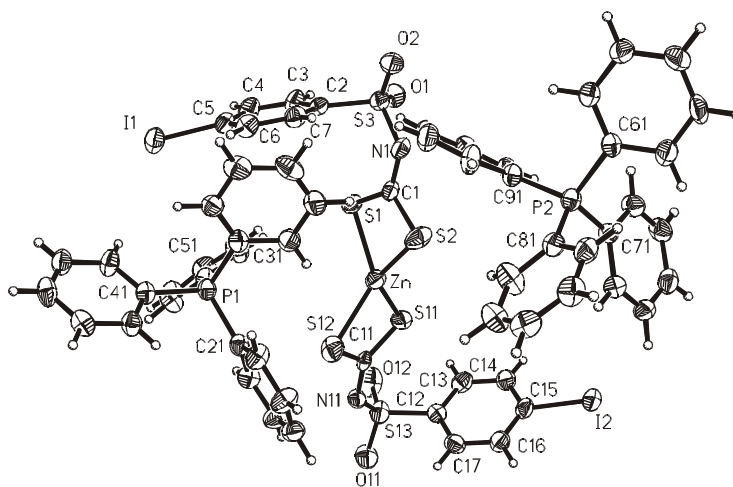


Figura 43: Estrutura de  $(PPh_4)_2[Zn(L^h)_2]$

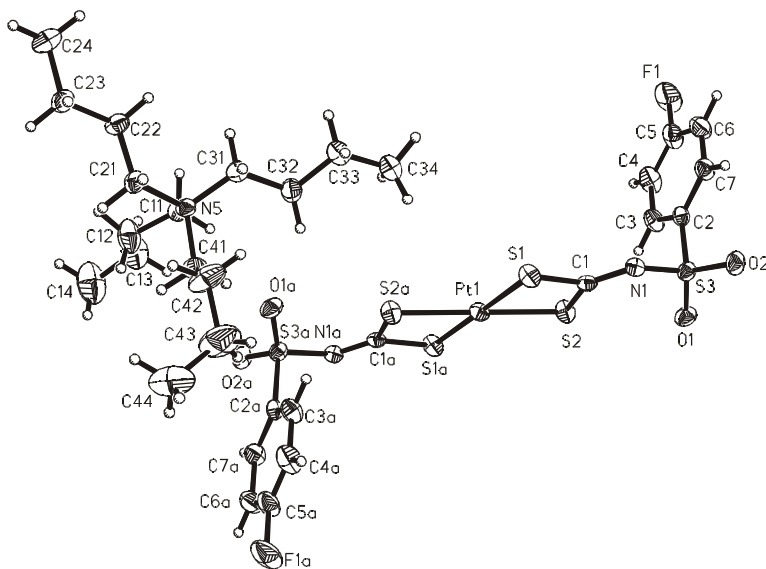


Figura 44: Estrutura de  $(Bu_4N)_2[Pt(L^e)_2]$

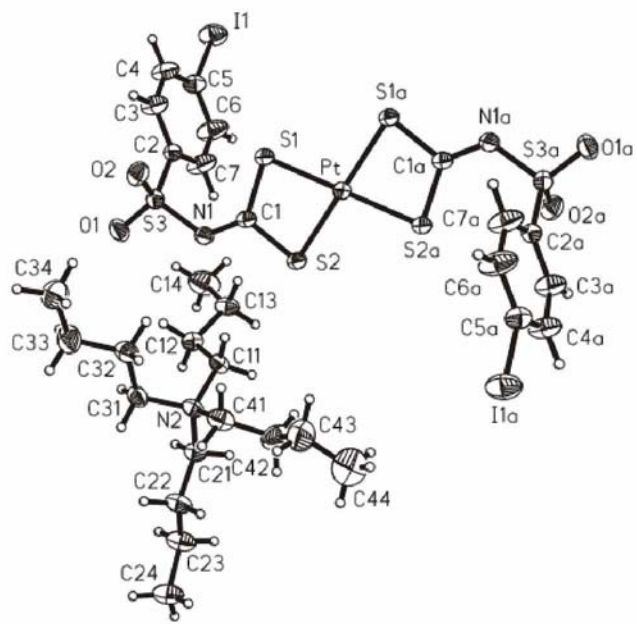


Figura 45: Estrutura de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^h)_2]$

#### 1.5.4. Comparação entre os complexos

Nesta seção será feito uma comparação entre os dados obtidos para os complexos de zinco, platina e ouro.

Uma das principais diferenças observadas nos espectros vibracionais envolve a banda de estiramento C=N (Tabela 22). A principal diferença observada nos espectros de RMN<sup>13</sup>C relaciona-se ao sinal correspondente ao átomo de carbono do grupo N=CS<sub>2</sub>. Os valores de  $\delta$  (NCS<sub>2</sub>) são encontrados na região de 190-210 ppm, e são, geralmente, dependentes do estado de oxidação do centro metálico. Um exemplo para compostos contendo o ligante L<sup>b</sup> (Tabela 22).

Tabela 22: Comparação entre  $\nu$ (CN) e  $\delta$  (NCS<sub>2</sub>) observados em espectros no infravermelho e de RMN <sup>13</sup>C de compostos contendo ânions ditiocarbimato.

Composto	$\nu$ (CN) cm <sup>-1</sup>	$\delta$ (NCS <sub>2</sub> ) ppm
K <sub>2</sub> L <sup>b</sup>	1267	223,19
(Ph <sub>4</sub> P) <sub>2</sub> [Zn(L <sup>b</sup> ) <sub>2</sub> ]	1370	209,76
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Ni(L <sup>b</sup> ) <sub>2</sub> ]*	1380	210,63
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Pt(L <sup>b</sup> ) <sub>2</sub> ]	1391	212,72
K[Au(L <sup>b</sup> ) <sub>2</sub> ]	1443	192,23

\*Referência [47]

Analisando a tabela 22, verifica-se que a banda de estiramento CN tem número de onda crescente nos espectros vibracionais dos compostos estudados na seguinte ordem: ditiocarbimatos de potássio < complexos de zinco(II) < complexos de níquel(II) < complexos de platina(II) < complexos de ouro(III). Este fato pode ser explicado pela complexação do ligante e aumento da carga de +2 para +3 da platina para ouro. A complexação por dois átomos de enxofre aumenta a contribuição da estrutura canônica III com um conseqüente aumento do caráter de dupla ligação CN. Isso explica o maior número de onda para essa banda nos espectros dos complexos. Espera-se que, quanto maior for carga positiva do centro metálico, mais importante será a forma canônica III (Figura 14). Isso pode ser verificado quando se comparam os espectros de compostos de platina e ouro. Em complexos com platina(II) a

banda correspondente à  $\nu(\text{CN})$  ocorre em menores números de onda, comparados aos complexos de ouro(III), devido ao aumento do número de oxidação do íon metálico de +2 para +3.

Há uma correlação entre valores de  $\delta$  ( $\text{NCS}_2$ ) e a vibração da ligação carbono-nitrogênio no espectro no infravermelho: altos valores de  $\nu(\text{N-CS}_2)$  indicam o aumento do caráter de dupla ligação carbono-nitrogênio, que pode ser correlacionado com baixos valores de  $\delta$  ( $\text{NCS}_2$ ) devido a maior densidade de elétrons em torno desse átomo de carbono. Esse fato também é verificado em complexos de zinco, mas a comparação entre esses compostos e os de platina não é simples devido à diferença entre as duas geometrias.

A tabela 23 mostra alguns dados selecionados dos experimentos de difração de raios-X e de espectroscopia vibracional para complexos de zinco e platina.

Tabela 23: Comparação entre distância da ligação M-S e banda de estiramento  $\nu(\text{M-S})$  de complexos de zinco e platina.

Compostos	M-S1	M-S2	$\nu(\text{M-S})$
$[\text{Zn}(\text{L}^b)_2]^{2-}$	2,344(2)	2,336(2)	341
$[\text{Pt}(\text{L}^b)_2]^{2-}$	2,3208(5)	2,3227(5)	333
$[\text{Zn}(\text{L}^h)_2]^{2-}$	2,3657(16)	2,3325(19)	337
$[\text{Pt}(\text{L}^h)_2]^{2-}$	2,3325(19)	2,3140(10)	334

Analisando a tabela 23, podemos perceber que as distâncias de ligação M-S para os complexos de zinco são maiores quando comparadas às distâncias correspondentes nos complexos de platina. Portanto, esperava-se que a banda de estiramento M-S aparecesse em número de onda maior para os complexos de platina, o que não ocorre. Esse fato também é observado para os ditiocarbamatos ( $\text{Zn-S} \approx 2,34\text{\AA}$ ,  $\nu(\text{ZnS}) \approx 430\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{PtS} \approx 2,29\text{\AA}$ ,  $\nu(\text{PtS}) \approx 422\text{ cm}^{-1}$ ) [4,6,62,71] mostrando que nem sempre é possível correlacionar distância de ligação e a posição da banda no espectro vibracional.

A tabela 24 mostra alguns dados selecionados dos experimentos de difração de raios-X e de espectroscopias vibracional e de ressonância magnética nuclear para um ditiocarbimato de potássio e seus complexos de zinco e platina.

Tabela 24: Comparação entre dados cristalográficos e espectroscópicos para ligação CN de ânions ditiocarbimatos.

Compostos	$\nu(\text{CN})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta$ ( $\text{NCS}_2$ ) (ppm)	Distância CN (Å)
$\text{K}_2\text{L}^b$	1267	223,19	1,342(9) <sup>a</sup>
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^b)_2]$	1370	209,76	1,297(4) <sup>b</sup>
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{L}^b)_2]$	1380	210,63	1,32(2) <sup>c</sup>
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^b)_2]$	1391	212,72	1,293(3) <sup>d</sup>
$\text{K}[\text{Au}(\text{L}^b)_2]$	1443	192,23	-
$\text{K}_2\text{L}^g$	1260	225,50	-
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^g)_2]$	1370	210,00	1,298(4)
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{L}^g)_2]$	1370	210,97	1,321(12) <sup>e</sup>
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^g)_2]$	1387	213,37	1,313(4)

<sup>a</sup>Referência [37]; <sup>b</sup>Referência [46]; <sup>c</sup>Referência [37,47]; <sup>d</sup>Referência [48]; <sup>e</sup>Referência [47]

É interessante notar na tabela 24, que o aumento da importância da forma canônica III (Figura 14) que depende da complexação e do número de oxidação do centro metálico, reflete no comprimento de ligação CN. Esta ligação para os compostos de zinco e platina, são aproximadamente os mesmos comprimentos e são menores que nas ligações dos respectivos ditiocarbimatos. De acordo com a tendência observada na tabela 24, pode-se supor que a distância da ligação CN nos complexos de ouro (dos quais não foi possível fazer um estudo de difração de raios-X) seja menor do que aquela encontrada nos complexos de zinco e platina.

## 1.6. Conclusão

Foram sintetizadas as sulfonamidas: etanossulfonamida, 4-bromobenzenossulfonamida e 4-iodobenzenossulfonamida, já descritas na literatura [61].

Foram sintetizados e caracterizados oito *N*-R-ditiocarbimatos de potássio já descritos na literatura [37, 42, 49, 59].

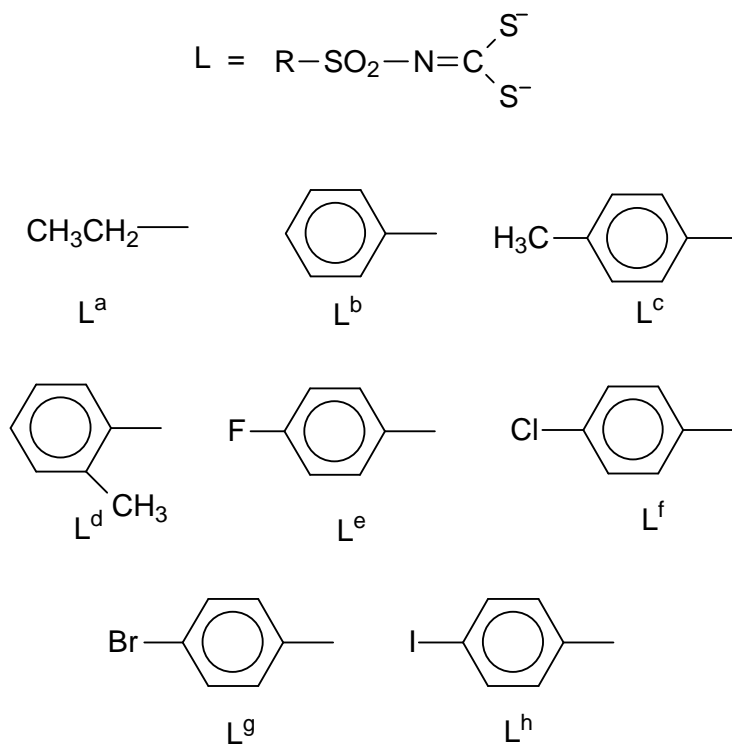


Figura 46: Ligantes sintetizados neste trabalho, preparados como sais de potássio.

Foram sintetizados e caracterizados quatro novos complexos de zinco(II) (Figura 47) com ânions ditiocarbimatos (L<sup>a</sup>, L<sup>e</sup>, L<sup>g</sup> e L<sup>h</sup>) e dois outros, com os ligantes L<sup>b</sup> e L<sup>f</sup>, já descritos na literatura [46]. Esses complexos foram isolados na forma de sais de tetrafenilfosfônio.

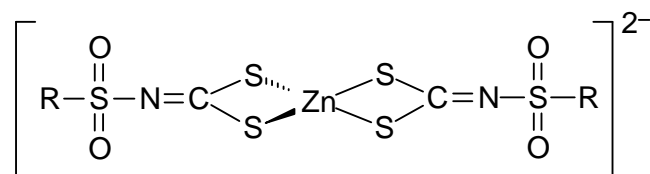


Figura 47: Ânions complexos bis(N-R-sulfonilditiocarbimato)zincato(II)

Foram sintetizados e caracterizados três novos complexos de platina(II) (Figura 48) com ligantes ditiocarbimatos ( $L^a$ ,  $L^e$ , e  $L^h$ ) e outros três com os ligantes  $L^b$ ,  $L^g$  e  $L^f$  já descritos na literatura[48]. Esses complexos foram isolados na forma de sais de tetrabutilamônio.

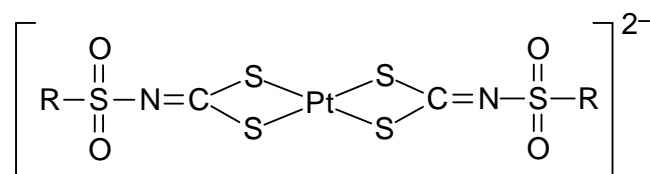


Figura 48: Ânions complexos bis(N-R-sulfonilditiocarbimato)platinato(II)

Foram sintetizados e caracterizados quatro novos complexos de ouro(III) (Figura 49) com ditiocarbimatos ( $L^b$ ,  $L^c$ ,  $L^d$  e  $L^f$ ). Esses complexos foram isolados na forma de sais de tetrabutilamônio.

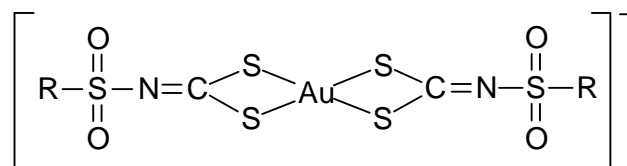


Figura 49: Ânions complexos bis(N-R-sulfonilditiocarbimato) aurato(III)

Os dados de análises elementares estão consistentes com as estruturas propostas.

Os dados de condutância eletrolítica confirmam a proporção 2:1 cátion complexo aniônico para os compostos de zinco e platina, e 1:1 cátion complexo aniônico para os compostos de ouro.

As bandas de estiramento C=N nos espectros dos complexos foram observadas em números de onda mais altos em comparação com os espectros dos ligantes, consistente com a complexação pelos átomos de enxofre do grupo ditiocarbimato.

A banda atribuída ao estiramento assimétrico CS<sub>2</sub> foi observada em maiores números de onda nos espectros dos ditiocarbimatos de potássio (em torno de 972 cm<sup>-1</sup>) que nos espectros dos complexos (em torno de 935 cm<sup>-1</sup>), indicando um aumento da contribuição da forma canônica III, consistente com a complexação dos metais pelos átomos de enxofre do grupo ditiocarbimato.

Os espectros eletrônicos mostram as bandas esperadas para os compostos de platina e ouro, principalmente aquelas correspondentes às transições no grupo ditiocarbimato.

Os sinais esperados de RMN de <sup>13</sup>C e de <sup>1</sup>H foram observados nos espectros dos complexos e estão consistentes com as estruturas propostas, bem como com o fato de que os compostos são diamagnéticos e, portanto, que a geometria em torno dos átomos de platina e ouro é quadrática.

Dados de difração de raios-X obtidos neste trabalho para os complexos (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(L<sup>g</sup>)<sub>2</sub>], (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Zn(L<sup>h</sup>)<sub>2</sub>], (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(L<sup>h</sup>)<sub>2</sub>] e (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Pt(L<sup>e</sup>)<sub>2</sub>] confirmam uma geometria tetraédrica em torno do átomo de zinco, e quadrática em torno do átomo de platina.

As ligações CN dos grupos ditiocarbimatos têm comprimentos intermediários entre simples e dupla ligação. O mesmo pode-se dizer a respeito das ligações CS. Isso indica uma contribuição das três estruturas mostradas na figura 14 para o híbrido de ressonância.

Verifica-se que a banda de estiramento CN tem número de onda crescente nos espectros dos compostos estudados na seguinte ordem: ditiocarbimatos de potássio < complexos de zinco(II) < complexos de platina(II) < complexos de ouro(III). Este fato pode ser explicado pela complexação do ligante e aumento do caráter aceptor de elétrons do cátion do metal zinco para ouro.

## CAPÍTULO 2 – ATIVIDADE FUNGICIDA

### 2.1. Introdução

Os fungos são um vasto grupo de organismos eucariontes, heterótrofos, que incorporam os alimentos por absorção. Os fungos ocorrem em todos os ambientes do planeta e incluem importantes decompositores e parasitas.

Fungos parasitas podem infectar animais, incluindo humanos, outros mamíferos, pássaros e insetos, podendo provocar desde um suave comichão a doenças graves que podem levar à morte. Muitos fungos infectam também as plantas. A ferrugem do cafeeiro, por exemplo, é uma doença provocada por fungo biotrófico [72].

Os fungicidas, dentre os defensivos agrícolas empregados no controle de doenças, destacam-se como os mais utilizados, devido ao maior número de doenças causadas por fungos em relação aos demais organismos. Os fungicidas são definidos como substâncias químicas capazes de prevenir a infecção de tecidos vegetais por fungos ou mesmo de erradicá-los.

O uso de fungicidas na agricultura vem sendo muito discutido. Várias considerações quanto ao seu uso devem ser feitas, como custo de produção, degradação dos recursos naturais, aumento dos riscos da presença de resíduos nos produtos agrícolas e surgimento de fungos resistentes. Devido a esses fatores, é crescente a procura por fungicidas mais eficientes e de menores custos e de baixa toxicidade [73].

O primeiro relato do uso de fungicidas no controle de doenças de plantas foi feito por gregos e romanos na Antigüidade. Esses povos já tratavam partes afetadas da planta e empregavam a fumigação [74]. Entretanto, apenas no século XVIII, graças aos avanços da química nos dois séculos anteriores, houve um significativo progresso nos conhecimentos sobre os fungicidas. A tabela 25 mostra um breve histórico do uso dessas substâncias.

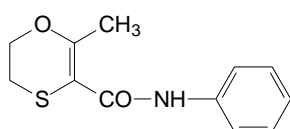
Tabela 25: Histórico dos fungicidas

Etapas	Período	Compostos
1°	até 1882	fungicidas a base de enxofre
	1886	Calda bordalesa ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )
2°	1897	formaldeído
	1913	organomercurais
	1932	fungicidas orgânicos
3°	1940	ditiocarbamatos
	1943	etilenobisditiocarmatos
	1952	triclorometiltiodicarboximidas
4°	1964	benomil
5°	1980	triazóis
6°	2000	estrobilurinas

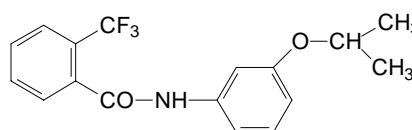
Fonte: [72]

Durante o século XIX, o enxofre elementar já era usado no controle do míldio pulverulento de várias plantas, em mistura com cal. Em 1940, Tisdale e Williams relataram a fungitoxicidade dos ditiocarbamatos.

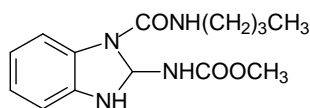
O ano de 1932 marca o início da era dos fungicidas orgânicos, que resultou no desenvolvimento de muitas moléculas na década de 60 e 80 (Figura 50) [72]. O primeiro fungicida comercial sistêmico (atenua os sintomas da planta doente) foi o benomil, desenvolvido em 1964 (figura 50), marcando uma nova era na evolução de fungicidas.



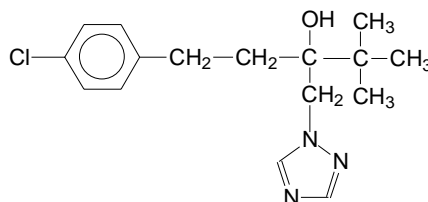
Carboxin



Flutolanil



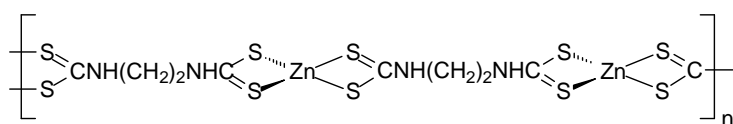
Benomil



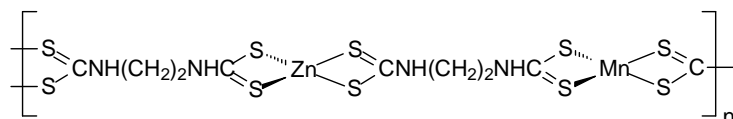
Tebuconazol (Folicur)

Figura 50: Estrutura de fungicidas orgânicos

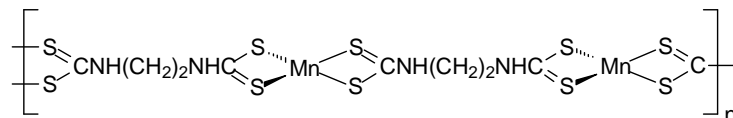
Muitos dos fungicidas utilizados atualmente são derivados de ditiocarbamatos. Os ditiocarbamatos são fungicidas de amplo espectro de ação sendo utilizado para várias culturas, principalmente por sua eficácia contra diversos fungos que atacam frutas, hortaliças e grãos. São considerados fungicidas protetores, são inibidores inespecíficos de reações bioquímicas afetando um grande número de processos vitais. Agem como agentes quelantes e na inativação de proteínas [75]. Na figura 51 encontra-se exemplos de ditiocarbamatos que já foram e que ainda são empregados no controle de doenças.



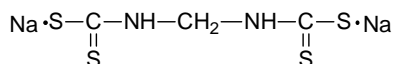
Zineb



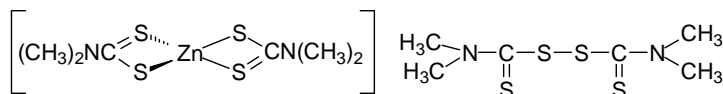
Mancozeb



Maneb



Nabam



Ziram

Thiram

Figura 51: Ditiocarbamatos utilizados como fungicidas

O fungicida ziram foi recomendado no controle de grande número de doenças de hortaliças, como míldio e antracnoses. Substituiu a calda bordalesa, no período de 1940 a 1950, no controle de fungos que atacam as culturas de tomate e de batata. Essa substância é pouco solúvel em água, solúvel em alguns solventes orgânicos como benzeno, clorofórmio e acetona [76]. Possui o inconveniente de provocar dermatite em pessoas sensíveis ao produto. Ziram foi substituído por outros princípios ativos o grupo ditiocarbamato.

O fungicida zineb tem amplo espectro de ação antifúngica e baixa toxicidade a plantas e animais [76]. O maneb também apresenta baixa toxicidade aguda, porém, pode provocar dermatites, conjuntivite, bronquite. Trata-se de uma molécula relativamente estável, mas pode decompor nos produtos apresentados na figura 52, sendo que a etilenotiouréia tem atividades mutagênica e carcinogênica [76].

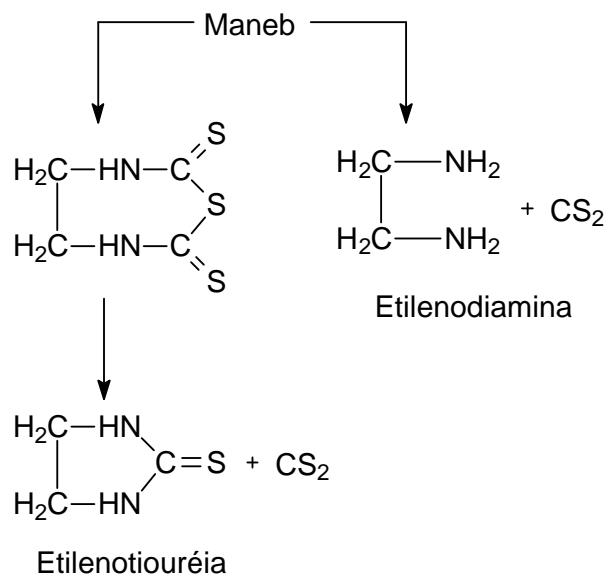


Figura 52: Principais produtos de degradação do maneb

Os fungos do gênero *Colletotrichum* são fitopatógenos importantes nas regiões tropicais e subtropicais do mundo e causador da doença denominada de antracnose e podridão peduncular em manga, abacate, mamão, etc [77].

A antracnose do mamão (*Carica papaya* L.) é causada pelo fungo

*Colletotrichum gloeosporioides*, que é o mais importante agente de doenças em pós-colheita de frutos. O sintoma típico da doença é caracterizado por lesões arredondadas, grandes, necróticas, com o centro dos tecidos deprimidos, podendo ocorrer uma podridão mole nos frutos, prejudicando a sua comercialização [78,79]. Por se tratar de uma doença em que os sintomas nem sempre são percebidos até a fase avançada de maturação dos frutos, é recomendado que o controle, nesse caso, seja efetuado antes dessa fase.

A diminuição da eficiência dos fungicidas sistêmicos utilizados comercialmente no controle da antracnose é um fator a ser considerado, uma vez que esse fato é associado ao aparecimento de mutantes de fungos com alto nível de resistência a esses produtos. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade antifúngica de complexos de zinco contra *Colletotrichum gloeosporioides*.

O tebuconazol (Figura 50) foi adotado com padrão de comparação de atividade entre os compostos estudados neste trabalho. O produto comercial folicur (tebuconazol) pertence ao grupo dos triazóis faz parte do maior e mais importante grupo de compostos já desenvolvidos para o controle de doenças fúngicas de plantas, exibindo sistematicidade e grande atividade antifúngica [80].

## **2.2. Materiais e métodos**

### 2.2.1. Estudos biológicos

Os testes de atividade antifúngica foram feitos no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Viçosa.

### 2.2.2. Reagentes e solventes

Etanol (comercial)

Dimetilsulfóxido (Vetec)

Água destilada

Meio de cultura: BDA (Batata, Dextrose e Agar)

Dietilditiocarbamato de zinco [81]

Agar (Merck)

### 2.2.3. Aparelhos

Todos os materiais utilizados foram esterilizados em autoclave (FABBE MOD.104C) e câmara de fluxo laminar com luz ultravioleta (VECO). Para a fusão do meio de cultura utilizou-se forno de microondas (BRASTEMP). Para o crescimento dos fungos utilizou-se câmara incubadora (CÂMARA DE GERMINAÇÃO-BDO MA403-MARCONI).

### 2.2.4. Preparo do meio de cultura

O meio de cultura utilizado foi o BDA, preparado da seguinte forma: cozinham-se 200 g de batata comum, cortada em pequenos pedaços, por aproximadamente 15 minutos em 500 mL de água. Após esfriamento, filtrou-se a mistura. Ao líquido obtido foram adicionados 20 g de sacarose e 17 g de agar em pó. Foi adicionado água destilada até completar o volume para 1000 mL. Este volume foi dividido igualmente em 10 erlenmeyers. Após esse procedimento os erlenmeyeres contendo 100 mL de meio cada foram esterilizados em autoclave.

### 2.2.5. Repicagem dos fungos

O fungo *Colletotrichum gloeosporioides* do mamão foi isolado pelo Laboratório de Proteção de Plantas do Departamento de Fitopatologia da UFV. Os discos estéreis do papel de filtro contendo conídios do fungo encontravam-se em vidros lacrados e conservados em sílica gel para evitar umidade e proliferação de contaminantes. Os discos foram colocados em 6 placas contendo meio de cultura e levados a incubadora à uma temperatura de 25°C por 10 dias.

### 2.2.6. Preparo da Suspensão de Conídios

Foi utilizado *Colletotrichum gloeosporioides*, isolado do fruto do mamão. Na placa contendo o fungo, foram colocados 15 mL de água esterilizada e com o auxílio de um pincel, os conídios foram retirados da superfície da placa formando uma suspensão que foi filtrada sobre uma gaze para eliminar as partículas maiores.

Em seguida, juntaram-se a essa suspensão 100 mL de meio de cultura e prepararam-se novas placas. Após o endurecimento do meio de cultura, foram retirados discos de 6 mm de diâmetro, com auxílio de um vazador, os quais foram utilizados nos testes biológicos.

### 2.2.7. Preparo do experimento

As amostras testadas foram os compostos de zinco(II) sintetizados neste trabalho, os ditiocarbimatos de potássio, além do dietilditiocarbamato de zinco e de um fungicida triazol: o tebuconazole. Como havia disponibilidade de amostra, decidiu-se testar, ainda, a atividade dos complexos de platina. O experimento foi desenvolvido como descrito a seguir.

O meio de cultura foi levado ao forno de microondas até se liquefazer. Após o seu resfriamento, 0,1 g do composto a ser testado era dissolvido em DMSO (3 mL) e esta solução foi adicionada a 100 mL do meio de cultura (C= 1000 ppm). O meio contendo o composto na concentração de 1000 ppm foi dividido em partes iguais em 5 placas. Após a solidificação do meio, foi colocado um disco de ágar com o fungo no centro de cada placa. As placas

foram vedadas com filme de PVC e colocadas em estufa a 25°C. Observou-se o crescimento dos fungos por 10 dias, medindo-se o diâmetro de crescimento do halo a cada 24 horas. Foi preparado um branco(5 repetições) contendo apenas o meio de cultura e o DMSO. Para cada composto foram feitas 5 repetições.

### 2.3. Discussão dos resultados

Os resultados do teste fungicida foram obtidos com os compostos mostrados na figura 53. Também foram testados dietilditiocarbamato de zinco e o fungicida comercial tebuconazole.

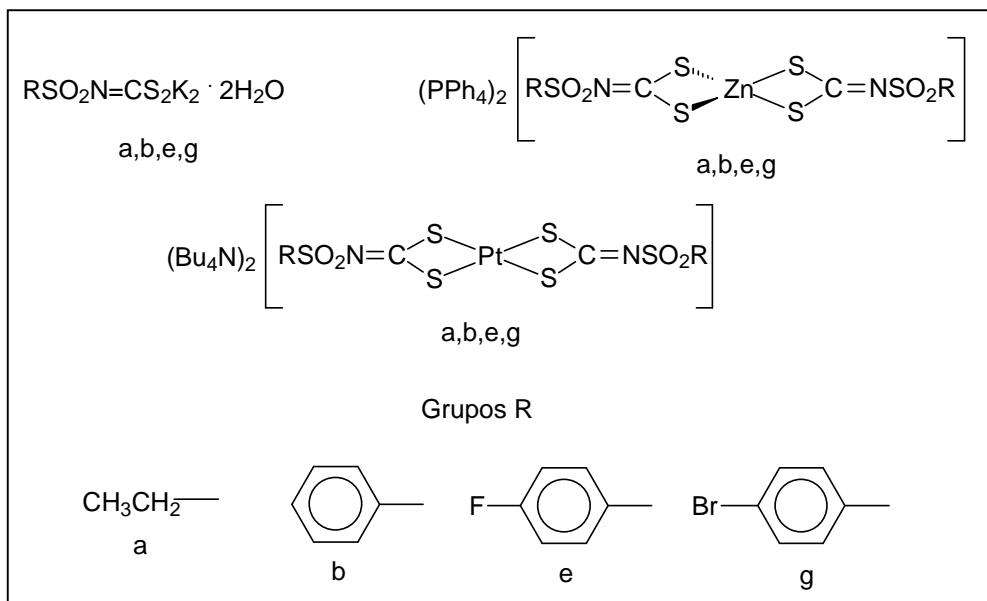


Figura 53: Compostos sintetizados e testados contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides* do mamão.

As medidas dos halos de crescimento correspondem à média dos diâmetros dos halos obtidos nas direções: vertical, horizontal e diagonal (Figura 54). Cada um dos compostos teve suas medidas obtidas de cinco experimentos diferentes. Todos os sais de potássio de ditiocarbimato, bem como o fungicida tebuconazole inibiram completamente o crescimento do fungo na concentração testada, portanto o disco de fungo permaneceu com diâmetro de 6 mm. Na tabela 26 está representado os dados do 10º dia da medida do crescimento dos fungos.

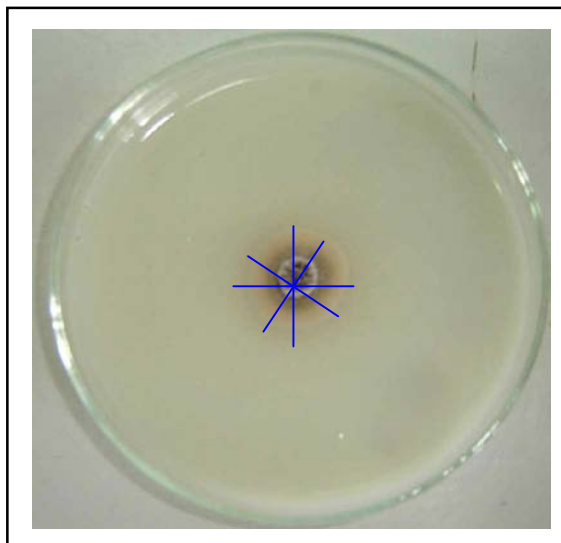


Figura 54: Medida do halo de inibição do fungo com o composto  $(PPh_4)_2[Zn(L^g)_2]$

Pela análise da tabela 26 podemos perceber que a maioria dos compostos de platina não teve atividade na concentração testada. Os compostos de zinco testados são muito ativos, sendo que  $(PPh_4)_2[Zn(L^g)_2]$  inibiu totalmente o crescimento do fungo. Observe que também no caso dos compostos de platina, aquele com o ligante  $L^g$  também foi o mais ativo.

Tabela 26: Média do crescimento (mm) de *Colletotrichum gloeosporioides* obtidos em meio sólido dos complexos de zinco e platina (C=1000 ppm) no 10° dia de incubação.

Compostos	10° dia	Compostos	10° dia	Compostos	10° dia
$K_2L^a$	6,0±0,0	$(PPh_4)_2[Zn(L^a)_2]$	6,3±0,1	$(Bu_4N)_2[Pt(L^a)_2]$	20,4±0,6
$K_2L^b$	6,0±0,0	$(PPh_4)_2[Zn(L^b)_2]$	6,2±0,1	$(Bu_4N)_2[Pt(L^b)_2]$	19,1±0,7
$K_2L^e$	6,0±0,0	$(PPh_4)_2[Zn(L^e)_2]$	6,3±0,2	$(Bu_4N)_2[Pt(L^e)_2]$	19,6±1,1
$K_2L^g$	6,0±0,0	$(PPh_4)_2[Zn(L^g)_2]$	6,0±0,0	$(Bu_4N)_2[Pt(L^g)_2]$	11,8±1,1
Controle	22,5±2,1	Controle	32,6±0,9	Controle	18,5±0,7

A figura 55 mostra um exemplo da eficiência do composto  $(PPh_4)_2[Zn(L^g)_2]$  quando comparado com o controle.

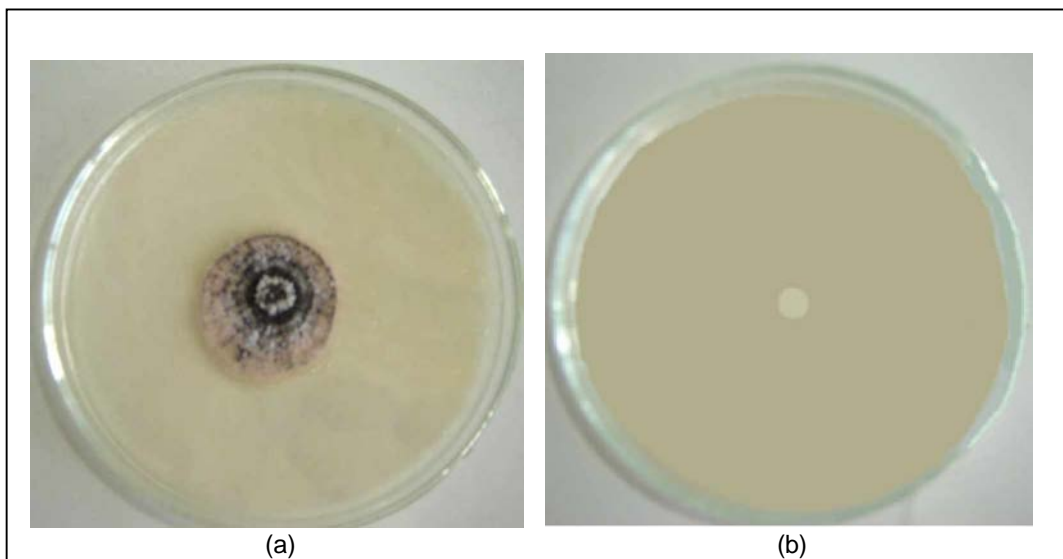


Figura 55: Fotos tiradas no 10º dia de incubação para (a) controle e (b)  $(PPh_4)_2[Zn(L^9)_2]$

As figuras 56 e 57 mostram os gráficos que correspondem aos dias de incubação dos fungos com os compostos de platina e zinco.

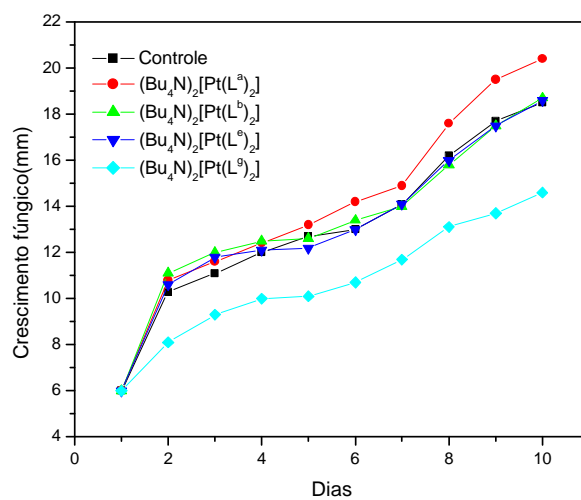


Figura 56: Gráfico do crescimento fúngico versus dias de incubação para os compostos de platina

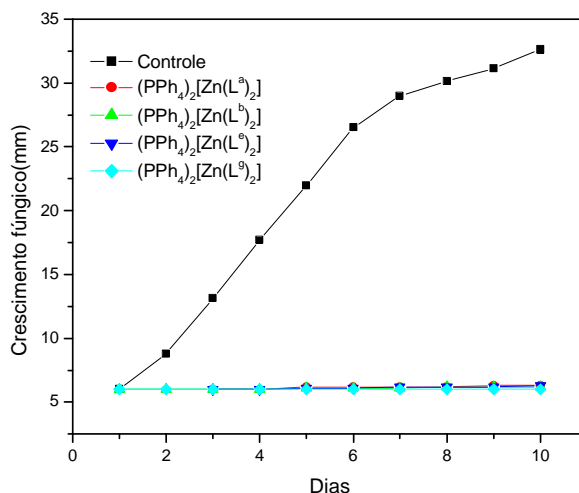


Figura 57: Gráfico do crescimento fúngico versus dias de incubação para os compostos de zinco

A atividade biológica dos ditiocarbamatos pode estar relacionada à complexação de centros metálicos de enzimas pelo ânion ditiocarbamato [80]. De certo modo pode-se fazer essa analogia para os compostos com o ânion ditiocarbimato. Os compostos de platina foram pouco ativos, provavelmente, por serem mais inertes que os de zinco. Portanto a liberação do ânion no meio biológico é mais favorável no último caso.

Os resultados também indicam que, na concentração testada (1000 ppm), os ligantes são mais ativos que os complexos. Entretanto, Mas, o ligante  $K_2L^g$  ( $C= 2,4 \times 10^{-3}$  mol/L), está praticamente dez vezes mais concentrado que o complexo  $(PPh_4)_2[Zn(L^g)_2]$  ( $7,3 \times 10^{-4}$  mol/L). É usual a expressão da atividade de fungicidas em ppm [82] mas nesse caso, devido à grande diferença de massa molar entre ligantes e complexos, sugere-se que, como refinamento dos resultados obtidos, novos testes devem ser feitos levando-se em conta a concentração em quantidade de matéria.

## 2.4. Conclusão

Os compostos de platina não apresentam significativa atividade biológica contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides*.

Dentre os compostos de platina, aquele com o ligante L<sup>9</sup> foi o mais ativo.

Os compostos de zinco e os ligantes são muito ativos na concentração testada.

Dentre os complexos de zinco, aquele com o ligante L<sup>9</sup> foi o mais ativo.

Não foi possível observar uma diferença de atividade entre os ligantes na concentração testada.

## Conclusões Gerais

Foram sintetizados neste trabalho seis complexos de zinco(II), seis complexos de platina(II) tendo como contra-íon o cátion tetrafenilfosfônio e tetrabutilamônio respectivamente, e quatro complexos de ouro(III) com ditiocarbimatos.

Os complexos de zinco são tetraédricos e os de platina e ouro são quadráticos.

Foi avaliada a atividade fungicida de quatro ditiocarbimatos de potássio e de quatro complexos de zinco e platina contra o fungo *Colletotrichum gloeosporioides* obtidos de tecidos doentes do fruto de mamão. Os complexos de zinco e os ditiocarbimatos de potássio foram ativos e os complexos de platina foram inativos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wirth, R.P.; Miller, L.L.; Gladfelter, W.L., *Organomet.*, 2, 1649 (1983).
- [2] Nakamura, A.; Nakayama, M.; Sugihashi, K.; Otsuka, S., *Inorganic Chemistry*, 18, 394 (1979).
- [3] Wang, Z.-Q.; Lu, S.-W.; Guo, H.-F.; Hu, N.-H., *Polyhedron*, 11, 1131(1992).
- [4] Motevalli, M.; O'Brien, P.; Walsh, J.R.; Watson, I.M., *Polyedron*, 15, 2801 (1996).
- [5] Brien, P. O'; Walsh, J. R.; Watson, I. M.; Hart, L.; Silva, S. R. P. *Journal of Crystal Growth*, 167, 133 (1996).
- [6] Nieuwenhuizen, P.J.; Ehlers, A.W.; Haasnoot, J.G.; Janse, S.R.; Reedijk, J., Baerends, E.J., *Journal of the American Chemical Society*, 4, 1816 (1998).
- [7] Nieuwenhuizen, P.J.; Ehlers, A.W.; Hofstraat, J.W.; Janse, S.R.; Nielen, M.W.F.; Reedijk, J.; Baerends, E.J., *Journal of the American Chemical Society*, 121, 163 (1999).
- [8] Worthing, C.R.; Walker, S.B., *The pesticide Manual*, 8a. edição, Lavenham, Lavenham Press Limited (1987).
- [9] Liesivuori, J.; Savolainen, K., *Toxicology*, 91, 37 (1994).
- [10] Marzano, C.; Bettio, F.; Baccichetti, F., Trevisan, A.; Giovagnini, L.; Fregona, D., *Chemico-Biological Interactions*, 148, 37 (2004).
- [11] Jain, N.; Srivastava, T.S.; Satyamoorthy, K.; Chitnis, M.P., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 33, 1(1988).
- [12] Criado, J.J.; Manzano, J.L.; Rodríguez-Fernández, E., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 96, 311 (2003).
- [13] Ghosh, P.; Ghosh, S.; D'Cruz, O.J., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 72, 89 (1998).
- [14] Sakurai, H.; Watanabe, H.; Tamura, H.; Yasui, H.; Matsushita, R.; Takada, J., *Inorganica Chimica Acta*, 283, 175 (1998).
- [15] Katsoulos, G.A.; Tsipis, C.A., *Inorganica Chimica Acta*, 81, 89 (1984).
- [16] Garg, B.S.; Garg, R.K.; Reddy, M.J., *Transition Metal Chemistry*, 20, 97 (1995).
- [17] Jeliaskova, B.G.; Doicheva, M.A., *Polyedron*, 15, 1277 (1996).
- [18] Decken, A.; Eisnor, C.R.; Gossage, R.A.; Jackson, S.M., *Inorganica Chimica Acta*, 359, 1743 (2006).

- [19] Grisolia, C.K., *Revista Técnica Científica*, 5, 1995.
- [20] Hambley, T.W., *Coordination Chemistry Reviews*, 166, 181 (1997).
- [21] Bodenner, D.L.; Dedon, P.C.; Keng, P.C.; Katz, J.C.; Borch, R.F., *Cancer Res.*, 46, 2751 (1986).
- [22] Murthy, M.S.; Rao, L.N.; Kandekar, J.D.; Scanton, E.F., *Cancer Res.*, 47, 774 (1987)
- [23] Jain, N.; Srivastava, T.S.; Satyamoorthy, K.; Chitnis, M.P., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 33, 1 (1998).
- [24] Mital, R.; Jain, N.; Srivastava, T.S., *Inorganica Chimica Acta*, 166, 135 (1989).
- [25] Marzano, C.; Trevisan, A.; Giovagnini, L.; Fregona, D., *Toxicology in Vitro*, 16, 413 (2002).
- [26] Fregona, D.; Giovagnini, L.; Ronconi, L.; Marzano, C.; Trevisan, A.; Sitran, S.; Biondi, B.; Bordin, F., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 93, 181 (2003).
- [27] Ronconi, L.; Giovagnini, L.; Marzano, C.; Bettio, F.; Graziani, R.; Pilloni, G.; Fregona, D., *Inorganic Chemistry*, 44, 1867 (2005).
- [28] Criado, J.J.; Lopez-Arias, J.A.; Macias, B.; Fernandez-Lago, L.R.; Salas, J.M., *Inorganica Chimica Acta*, 193, 229 (1992).
- [29] Fackler, J.P.; Coucouvanis, D., *Chemical Communications*, 21, 556 (1965).
- [30] Fackler, J.P.; Coucouvanis, D., *Journal of the American Chemical Society*, 88, 3913 (1966).
- [31] Cotton, F. A.; MecLeverty, J.A., *Inorganic Chemistry*, 6, 229 (1967).
- [32] Coucouvanis, D., *Progress Inorganic Chemistry*, 22, 301 (1970).
- [33] Ahmed, J.; Itoh, K.; Matsuda, I.; Ueda, F.; Ishi Y.; Ibers, J.A., *Inorganic Chemistry*, 16, 620 (1977).
- [34] Van Gaal, H.L.M.; Diesveld, J.W.; Pijpers, F.W.W.; Van der Linden, J.G.M., *Inorganic Chemistry*, 18, 3251 (1979).
- [35] Schierl, R.; Nagel, U.; Beck, W., *Zeitschrift fur Naturforschung*, 39, 4 (1984).
- [36] Hadjikostas, C.C.; Katsoulos, G.A.; Shakhathreh, S.K., *Inorganica Chimica Acta*, 133, 129 (1987).
- [37] Hummel, H.; Korn, U.Z., *Zeitschrift fur Naturforschung B*, 44, 29 (1989).
- [38] Tian, Y.; Duan, C.; Lu, Z.; You, X., *Polyhedron*, 15, 1495 (1996).
- [39] Oliveira, M.R.L.; De Bellis, V.M.; Fernandes, N.G., *Structural Chemistry*, 8, 205 (1997).

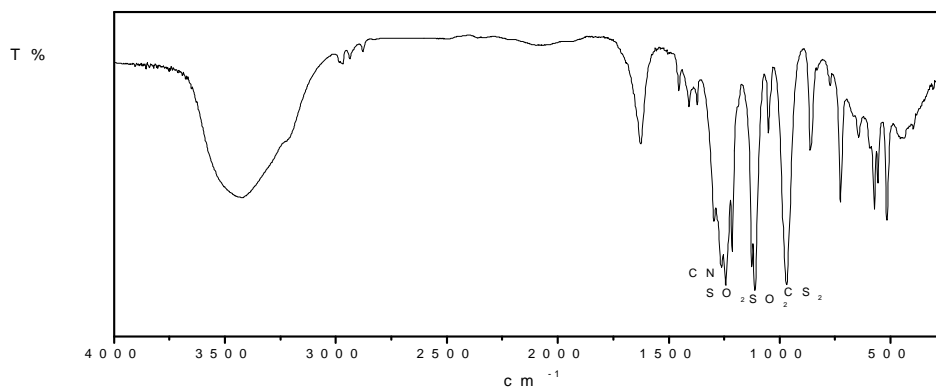
- [40] Vicente, J.; Chicote, M.T.; Abrisqueta, M.D.; Gonzáles-Herrero, P.; Guerrero, R., *Gold Bulletin*, 41, 126 (1998).
- [41] Schougaard, S. B.; Pittelkow, T.; Krebs, F.; Larsen, S.; Sorensen, H.O.; Greve, D.R.; Bjornholm, T., *Acta Crystallographica C*54, 470 (1998).
- [42] Oliveira, M.R.L.; De Bellis, V.M.; *Transition Metal Chemistry*, 24, 127 (1999).
- [43] Oliveira, M. R. L.; Graúdo, J. E. J. C.; Speziali, N. L.; De Bellis, V. M., *Structural Chemistry*, 10, 41 (1998).
- [44] Oliveira, M.R.L.; Vieira, H.P.; Perpétuo, G.J.; Janczak, J.; De Bellis, V.M., *Polyhedron*, 21, 2243 (2002).
- [45] Oliveira, M.R.L.; Rubinger, M.M.M., *Transition Metal Chemistry*, 28, 455 (2003).
- [46] Perpétuo, G.J.; Oliveira, M.R.L.; Janczak, J.; Vieira, H.P.; Amaral, F.F.; De Bellis, V.M., *Polyhedron*, 22, 3355 (2003).
- [47] Oliveira, M.R.L.; Diniz, R.; De Bellis, V.M.; Fernandes, N.G., *Polyhedron*, 22, 1561 (2003).
- [48] Oliveira, M.R.L.; Rubinger, M.M.M.; Guilardi, S.; Franca, E.F.; Ellena, J.; De Bellis, V.M., *Polyhedron*, 23, 1153 (2004).
- [49] Franca, E.F.; Oliveira, M.R.L.; Guilardi, S.; Andrade, R.P.; Lindemann, R.H.; Amim, J.; Ellena, J.; De Bellis, V.M.; Rubinger, M.M.M., *Polyhedron*, 2006.
- [50] Amim, R.S.; Oliveira, M.R.L.; Amim, J.; De Bellis, V.M., *Transition Metal Chemistry*, 31, 1071 (2006).
- [51] Oliveira, M.R.L.; Perpétuo, G.J.; Janczak, J.; Rubinger, M.M.M., *Polyhedron*, 2006, in press.
- [52] Cotton, F. A.; Harris, C. B., *Inorganic Chemistry*, 7, 2140 (1968).
- [53] Fuchs, S.M.; Elsner, P., *Clinics in Dermatology*, 21, 7 (2003).
- [54] Seshadri, S.; Sanghavi, N.M.; Tawate, S.R.; Naik, R.V.; Fruitwala, M.A., *Indian Journal of Chemistry*, 31B, 748 (1992).
- [55] Saha, A.K.; Liu, L.; Simoneaux, R.L.; Kukla, M.J.; Marichal, P.; Odds, F., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 10, 2175 (2000).
- [56] Saha, A.K.; Liu, L.; Marichal, P.; Odds, F., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 10, 2735 (2000).
- [57] Vogel, A.I., *Química Orgânica – Análise Orgânica Qualitativa*, 578-579, Rio de Janeiro (1983).

- [58] Lindemann, R.H., Síntese, caracterização e avaliação da atividade fungicida de complexos de zinco(II) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG (2004).
- [59] Rubinger, M. M. M.; Alves, L. C. ; Miranda, L. D.S.; Oliveira, M.R.L.; Zambolim, L., Síntese e Estudo da Atividade Fungicida de Complexos de Zinco(II) com Ditiocarbimatos Derivados de Sulfonamidas , CD de Resumos Expandidos do XLVI Congresso Brasileiro de Química (área 2), 2006.
- [60] Forghieri, F.; Preti, C.; Tassi, L.; Tosi, G., *Polyhedron*, 7, 1231(1988).
- [61] Geary, W.J., *Coordination Chemistry Reviews*, 7, 81 (1971).
- [62] Halls, D.J. *Mikrochimica Acta*, 62 (1969).
- [63] Nakamoto, K., *Infrared e Raman of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed., New York, Interscience(1986).
- [64] Silverstein, R.M.; Webster, F.X., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 6ed. Editora LTC. 2000.
- [65] Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E., *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd Ed., New York, Academic Press (1975).
- [66] Brown, D.A.; Glass, W.K.; Burke, M.A., *Spectrochimica Acta*, 32, 137 (1976).
- [67] Kellner, R.; Nikolov, G., *Journal Inorganic Nucl. Chemistry*, 43, 1183 (1981).
- [68] Manobar, A.; Venkatachalam, V.; Ramalingam, K.; Thirumaran, S.; Bocelli, G.; Cantoni, A., *Journal of Chemical Crystallography*, 28, 861 (1998).
- [69] Fackler Jr, J.P., *Inorganic Chemistry*, 33, 2913(1994).
- [70] Colton, R.; Stephenson, T.A., *Polyhedron*, 3, 231(1984).
- [71] Bevilacqua, J.M.; Eisenberg, R., *Inorganic Chemistry*, 33, 2913(1994).
- [72] Garçon, C.L.P.; Zambolin, L.; Mizubuti, E.S.G.; Vale, F.X.R.; Costa, H., *Fitopatologia Brasileira*, 29, 486 (2004).
- [73] Zambolin, L.; Vale, F.X.R. *Princípios de Fitopatologia*, ABEAS – Curso de Proteção de Plantas – módulo 5. Brasília. 1999.
- [74] Balardin, R.S., Controle químico de doenças de plantas. Disponível em: [www.balardin.com](http://www.balardin.com). Acesso em: novembro de 2006.
- [75] Menten, J.O.M. Fungicidas.
- [76] Grisolia, C.K., *Pesticidas Revista Técnica Científica*, 5, 19 (1995).

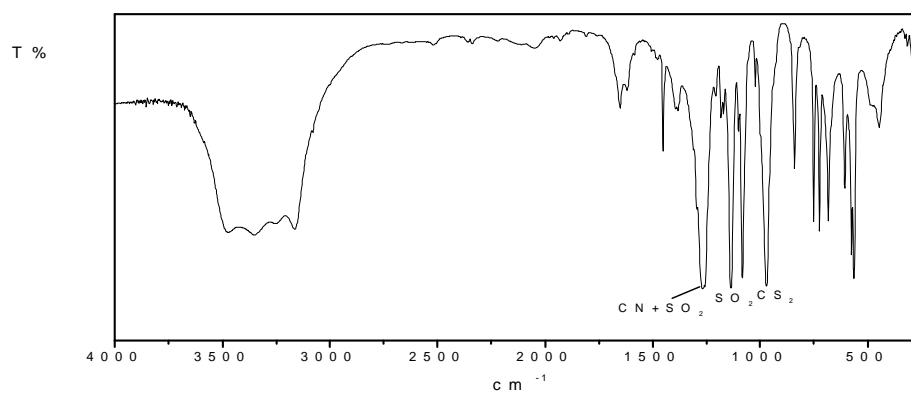
- [77] Bailey, A. J.; Jeger, J. M. *Colletotrichum: biology, pathology and control*. Oxford: British Society for Plant Pathology, 388 (1992).
- [78] Bailey, J.A.; O'Connell, R.J.; Pring, R.J.; Nash, C., Infection strategies of *Colletotrichum* species. In: BAILEY, A. J.; JEGER, J.M. *Colletotrichum: biology, pathology and control*. Oxford: British Society for Plant Pathology, 1992. p.88-120.
- [79] Lima Filho, R.M.; Oliveira, S.M.A.; Menezes, M., *Fitopatologia Brasileira*, 28, 620 (2003).
- [80] Kimati, H. Controle químico. In: Bergamin Filho, A.; Kimati, H.; Amorin, L. (Eds.). *Manual de fitopatologia: princípios e conceitos*. 3. ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1995. v.1, p.761-785.
- [81] Hulanicki, A., *Talanta*, 14, 1371 (1967).
- [82] Golding, R.M.; Lehtonen, K.; Ralph, B.J., *Aus. J. Chem.*, 28, 2393(1975).
- [83] Tatagiba, J.S.; Liberato, J.R.; Zambolim, L.; Ventura, J.A.; Costa, H., *Fitopatologia Brasileira*, 27, 186 (2002).

# **ANEXO**

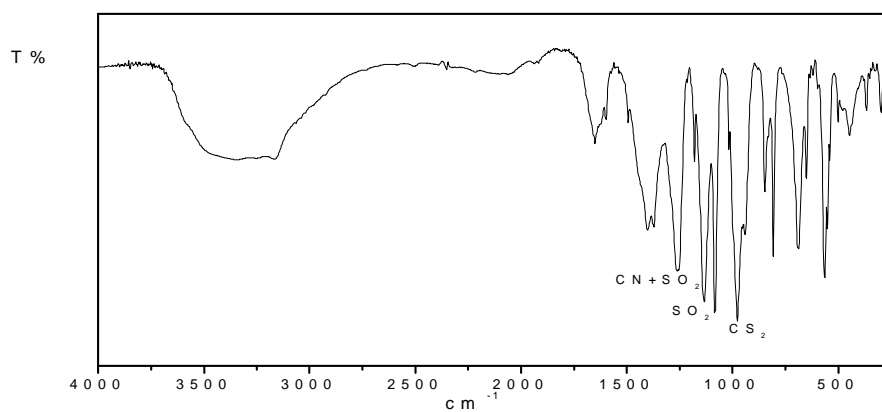
## Anexo 1: Espectros Vibracionais



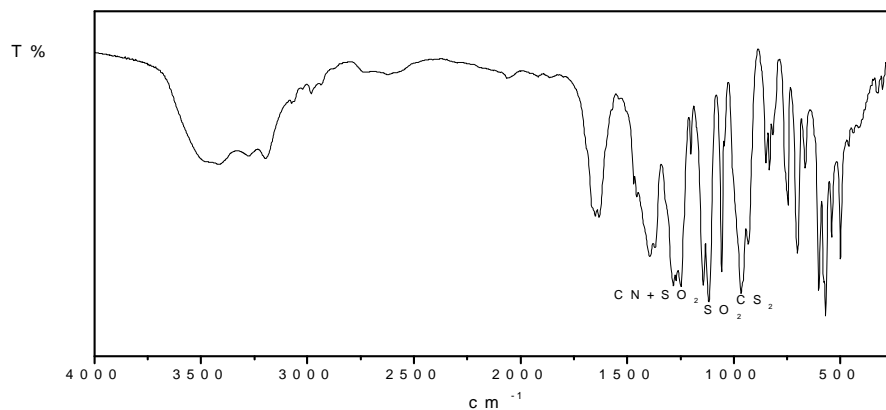
Espectro de infravermelho de ( $\text{K}_2\text{L}^{\text{a}}$ ) (pastilha de CsI)



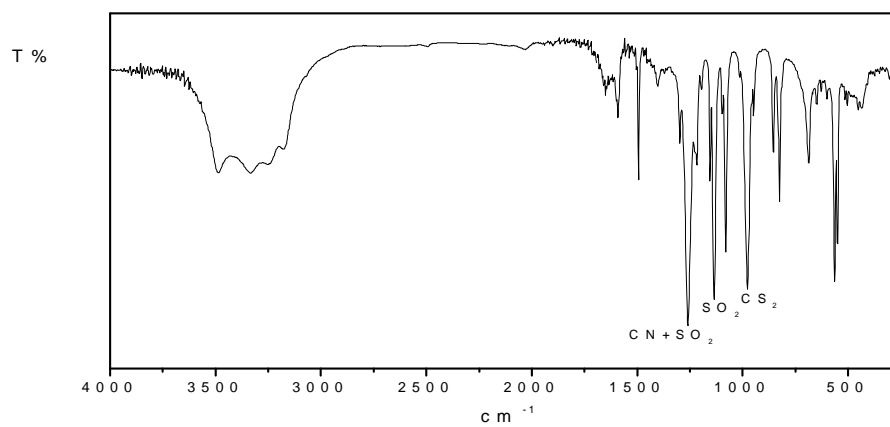
Espectro de infravermelho de ( $\text{K}_2\text{L}^{\text{b}}$ ) (pastilha de CsI)



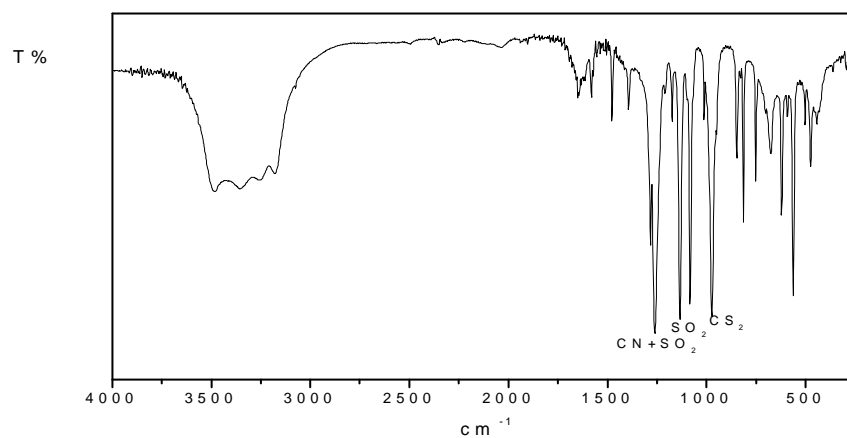
Espectro de infravermelho de ( $\text{K}_2\text{L}^{\text{c}}$ ) (pastilha de CsI)



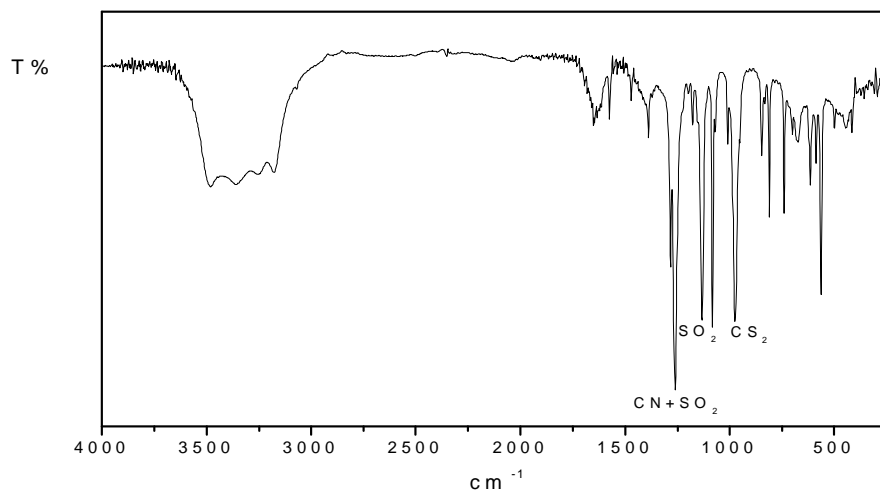
Espectro de infravermelho de  $(K_2L^d)$  (pastilha de CsI)



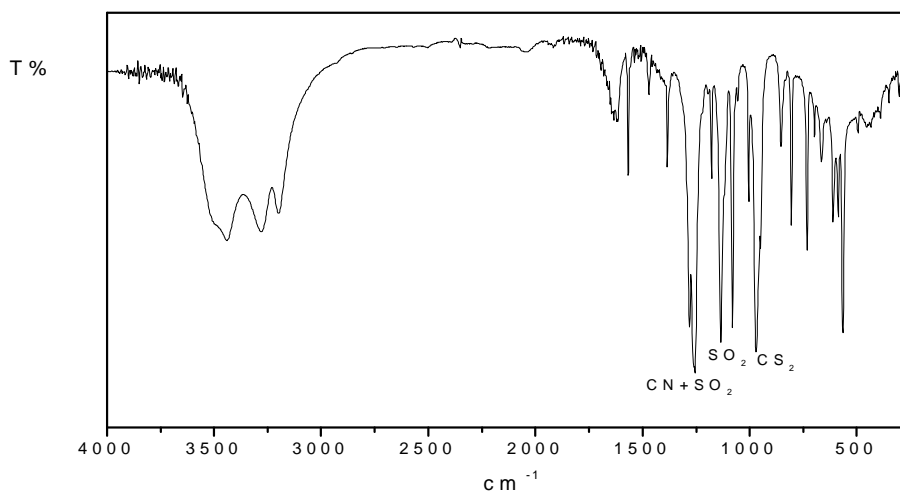
Espectro de infravermelho de  $(K_2L^e)$  (pastilha de CsI)



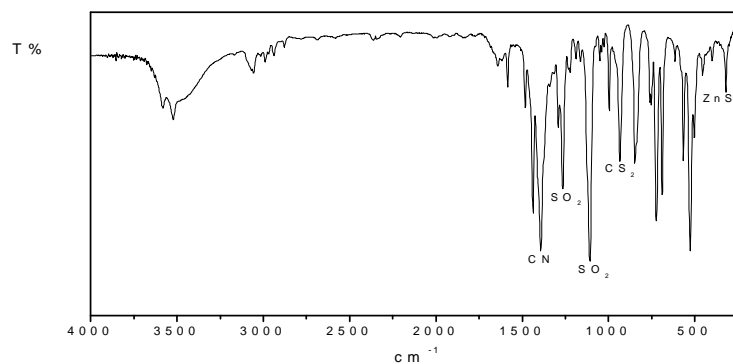
Espectro de infravermelho de  $(K_2L^f)$  (pastilha de CsI)



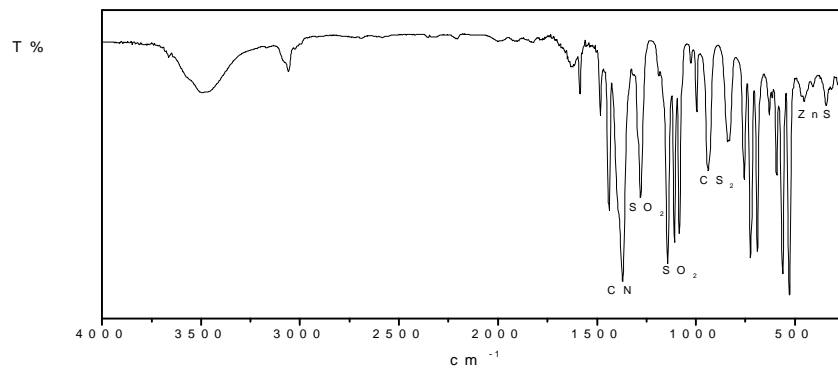
Espectro de infravermelho de  $(K_2L^g)$  (pastilha de CsI)



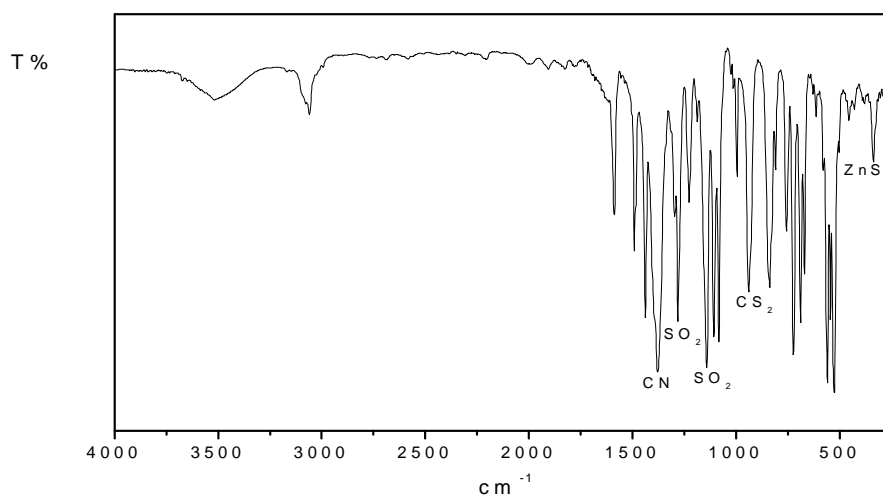
Espectro de infravermelho de  $(K_2L^h)$  (pastilha de CsI)



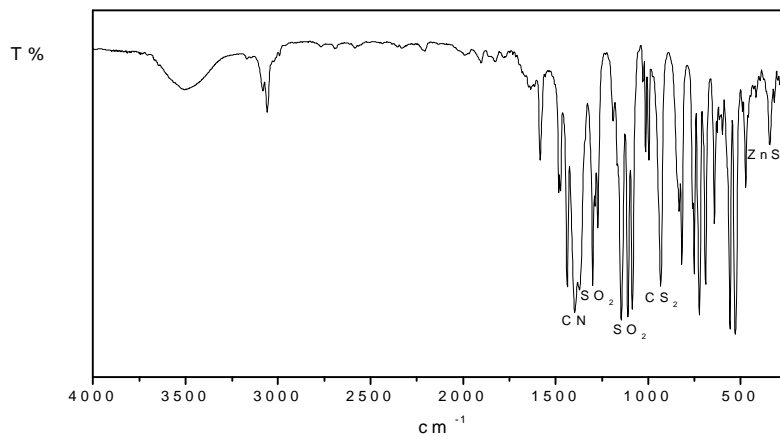
Espectro de infravermelho de  $(PPh_4)_2[Zn(L^a)_2]$  (pastilha de CsI)



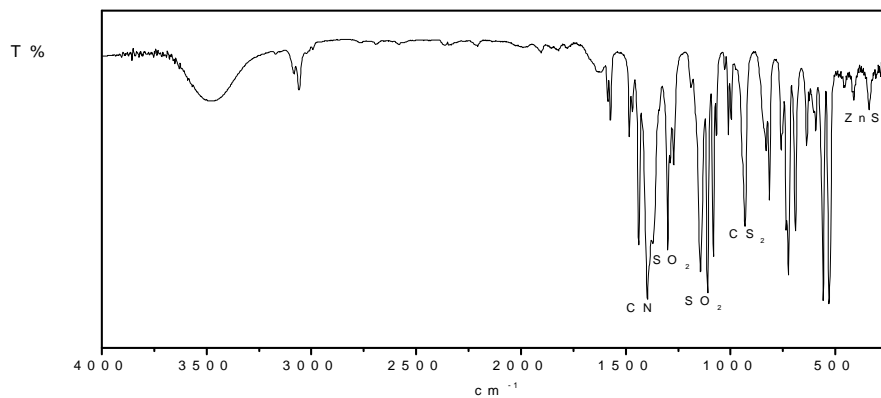
Espectro de infravermelho de  $(PPh_4)_2[Zn(L^b)_2]$  (pastilha de CsI)



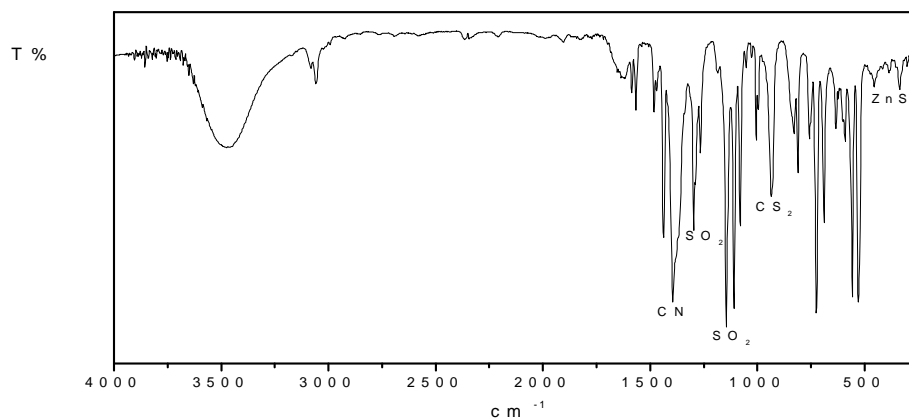
Espectro de infravermelho de  $(PPh_4)_2[Zn(L^e)_2]$  (pastilha de CsI)



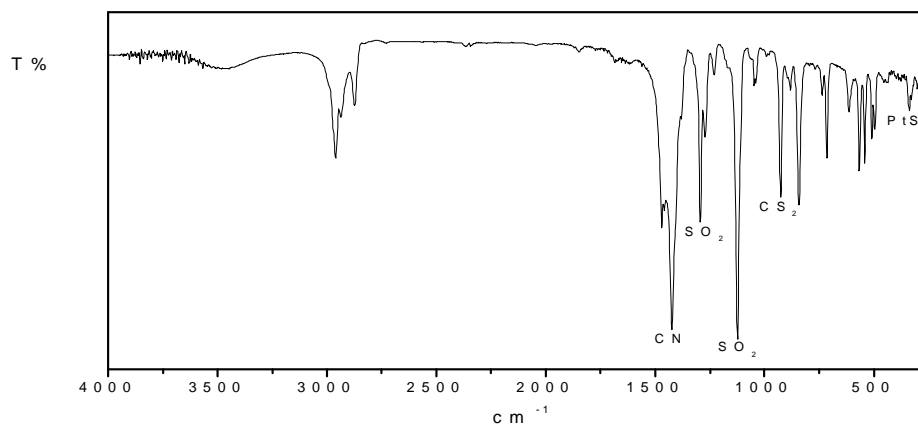
Espectro de infravermelho de  $(PPh_4)_2[Zn(L^f)_2]$  (pastilha de CsI)



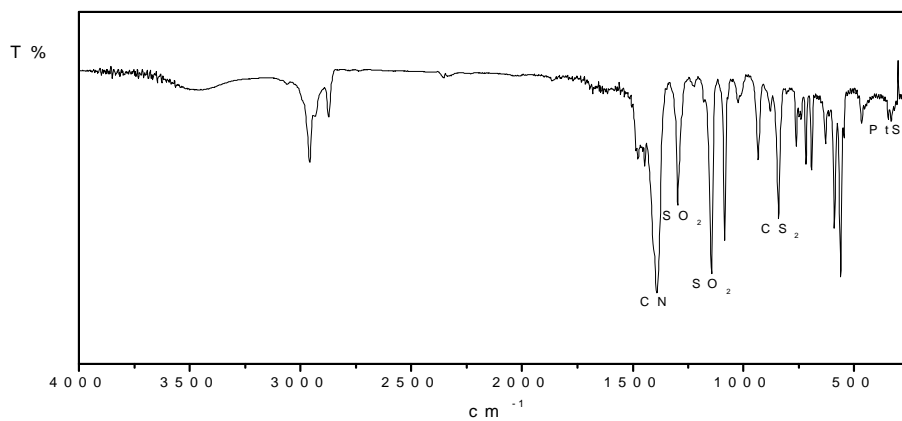
Espectro de infravermelho de  $(PPh_4)_2[Zn(L^g)_2]$  (pastilha de Csl)



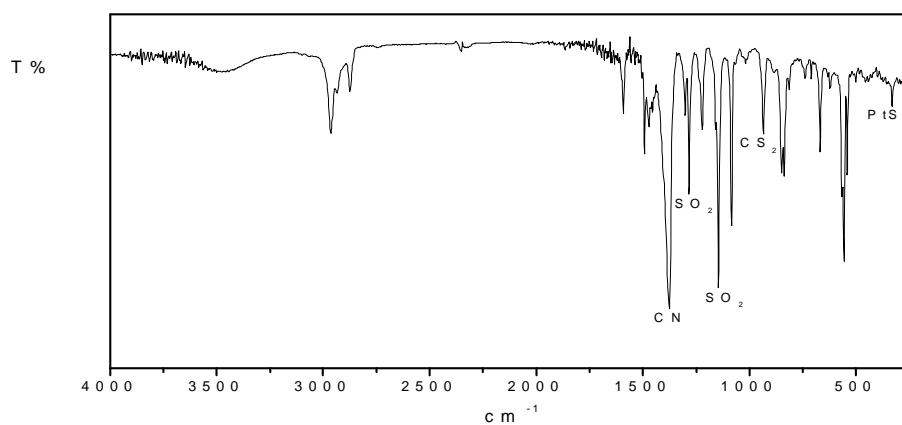
Espectro de infravermelho de  $(PPh_4)_2[Zn(L^h)_2]$  (pastilha de Csl)



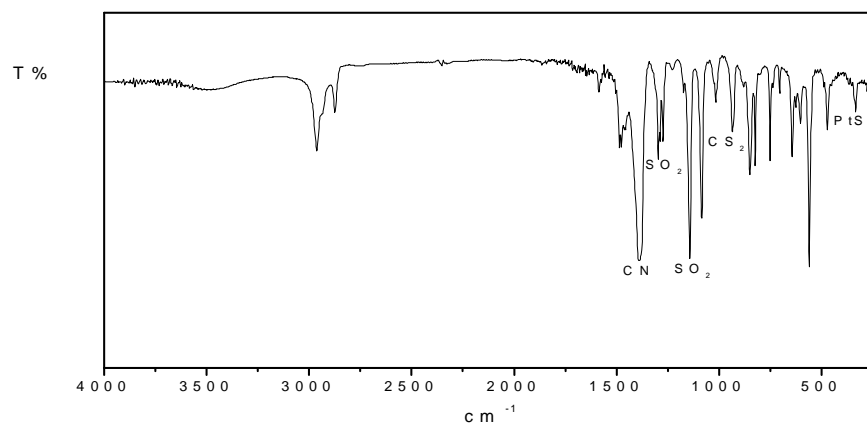
Espectro de infravermelho de  $(Bu_4N)_2[Pt(L^a)_2]$  (pastilha de Csl)



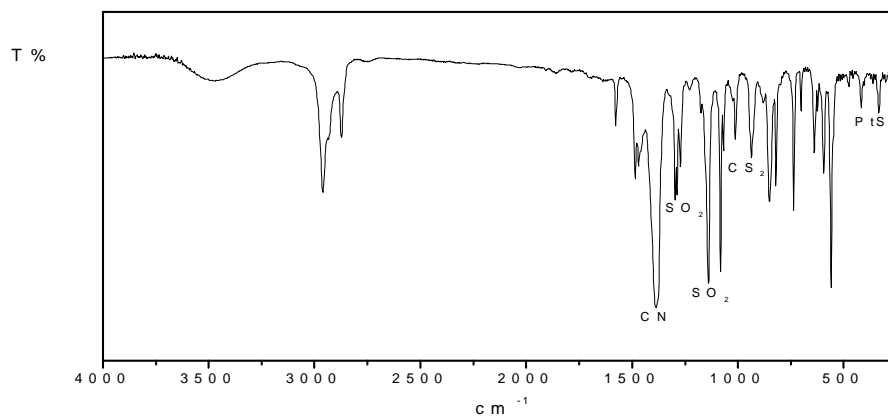
Espectro de infravermelho de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^b)_2]$  (pastilha de CsI)



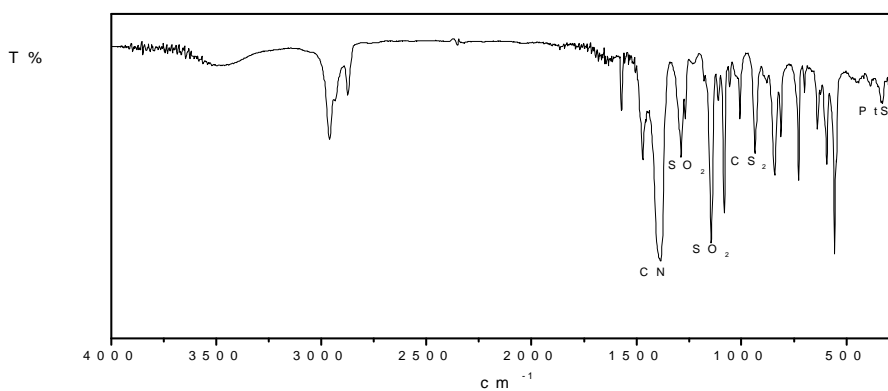
Espectro de infravermelho de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^e)_2]$  (pastilha de CsI)



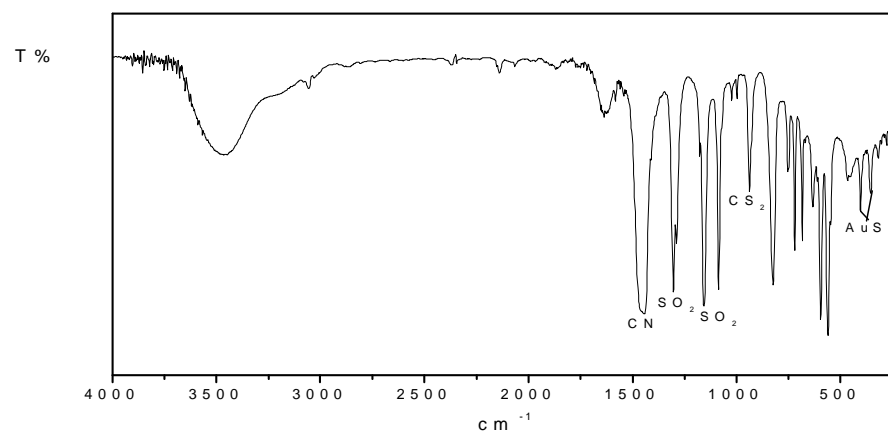
Espectro de infravermelho de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^f)_2]$  (pastilha de CsI)



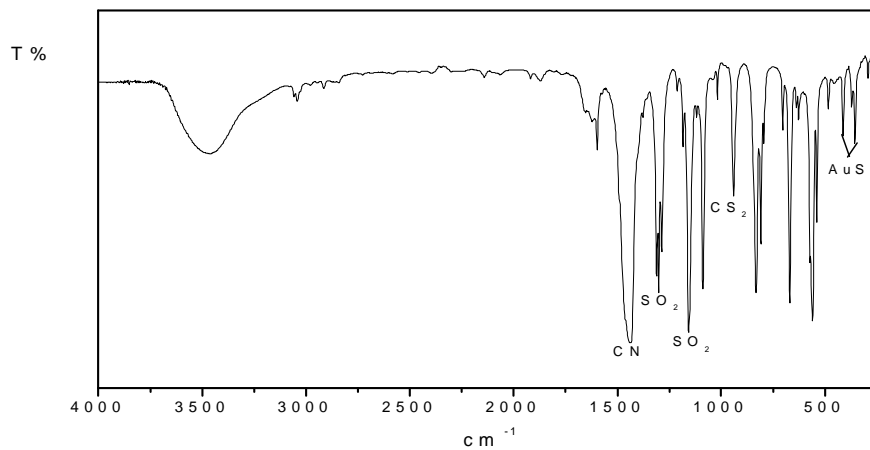
Espectro de infravermelho de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^g)_2]$  (pastilha de CsI)



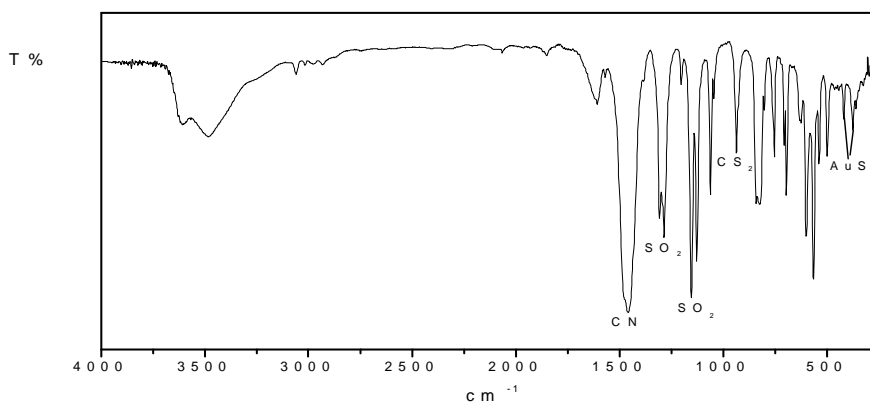
Espectro de infravermelho de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^h)_2]$  (pastilha de CsI)



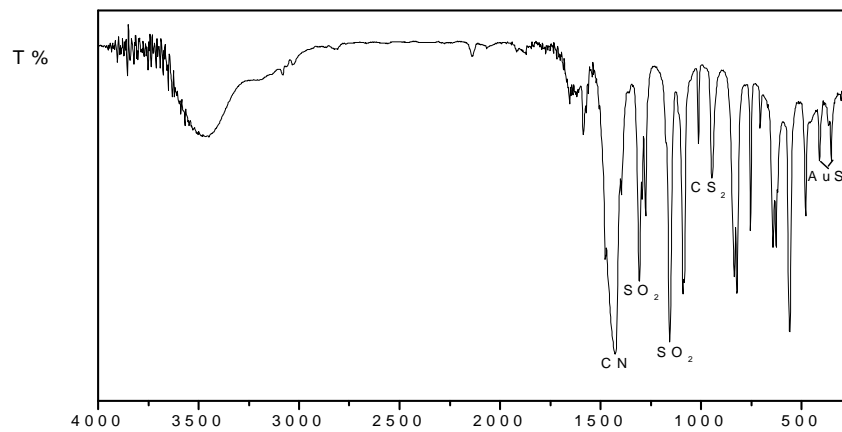
Espectro de infravermelho de  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^b)_2]$  (pastilha de CsI)



Espectro de infravermelho de  $K[Au(L^c)_2]$  (pastilha de CsI)

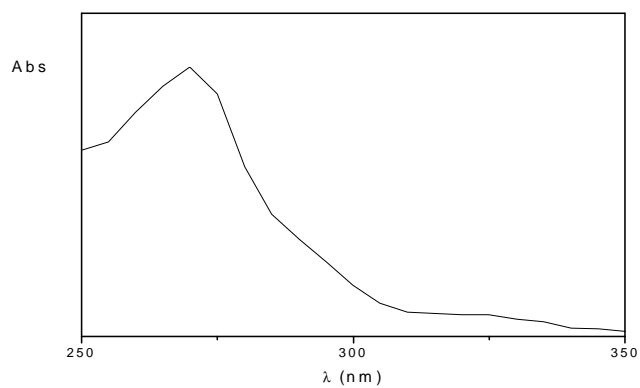


Espectro de infravermelho de  $K[Au(L^d)_2]$  (pastilha de CsI)

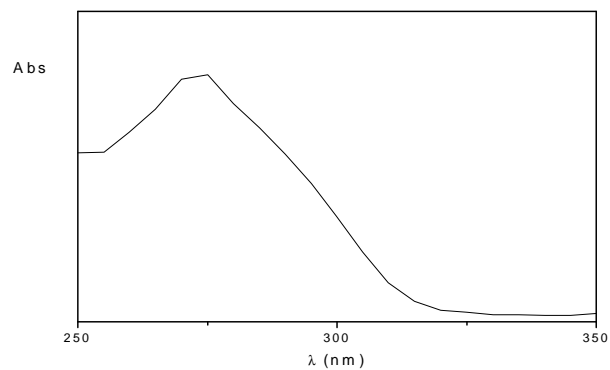


Espectro de infravermelho de  $K[Au(L^f)_2]$  (pastilha de CsI)

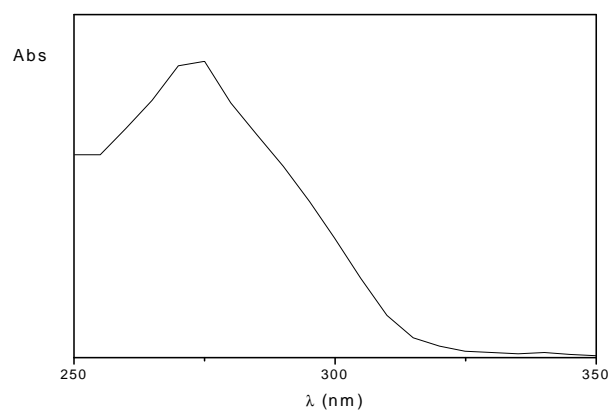
## Anexo 2: Espectros Eletrônicos



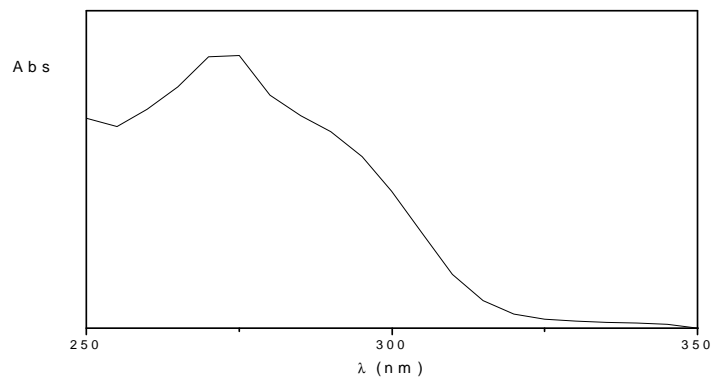
Espectro eletrônico de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{a}})_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



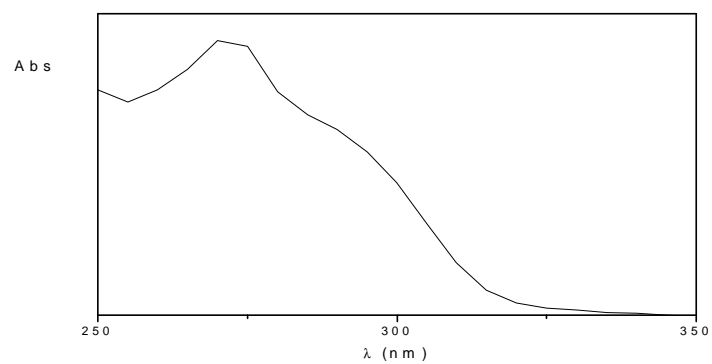
Espectro eletrônico de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{b}})_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



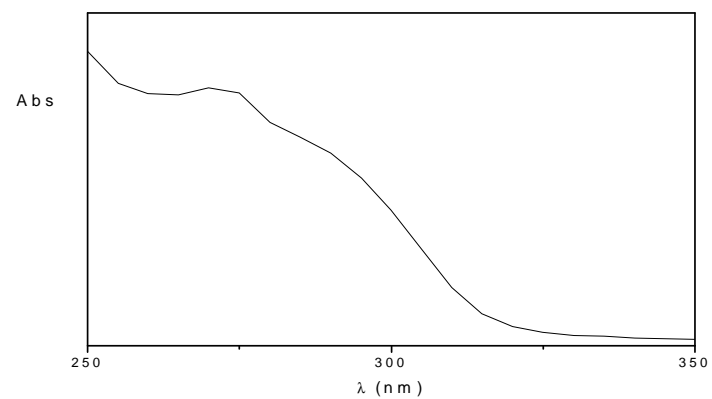
Espectro eletrônico de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{e}})_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



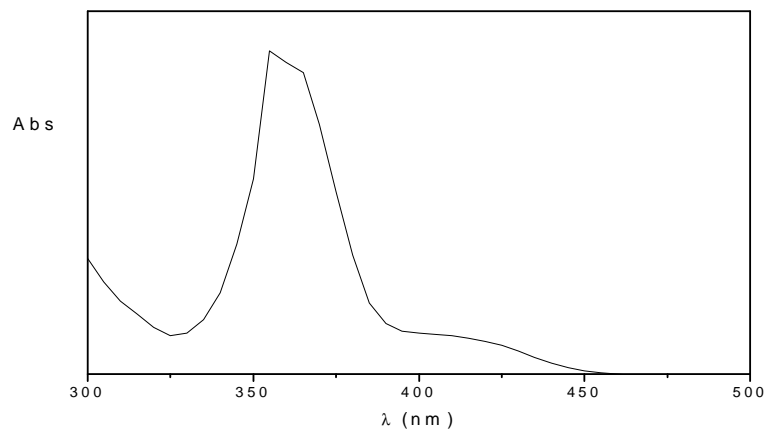
Espectro eletrônico de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^f)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



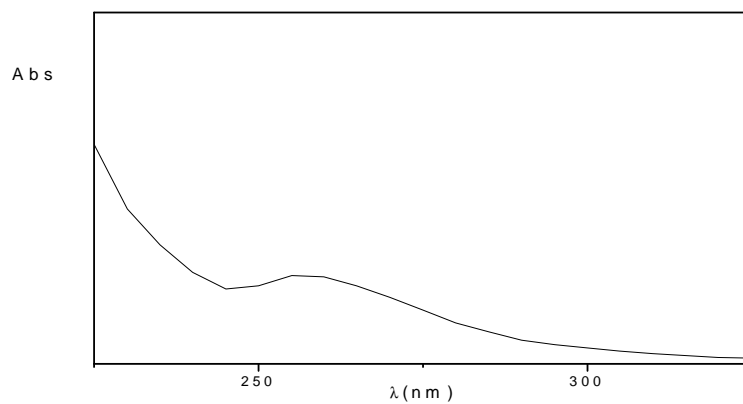
Espectro eletrônico de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^g)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



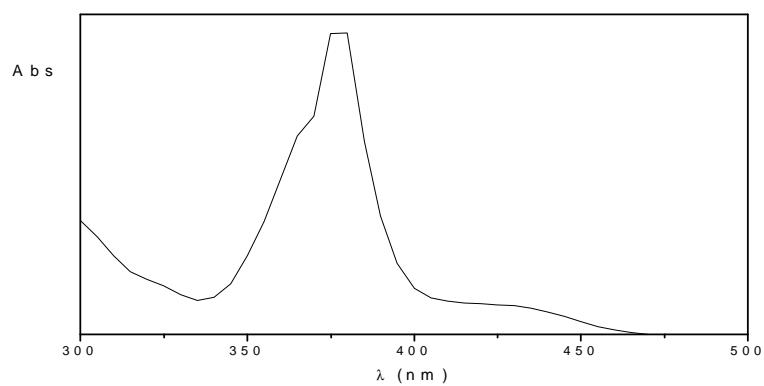
Espectro eletrônico de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^h)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



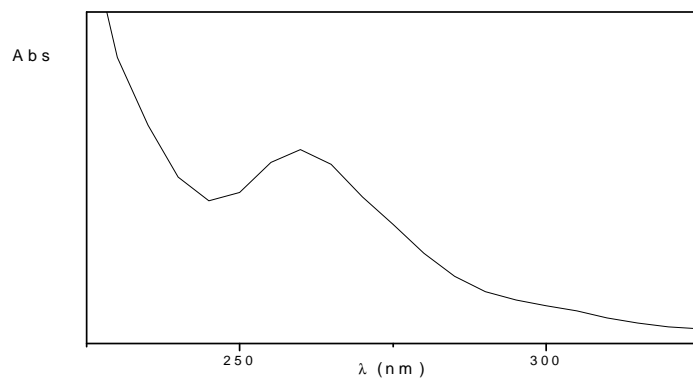
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{a}})_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-4}$ )



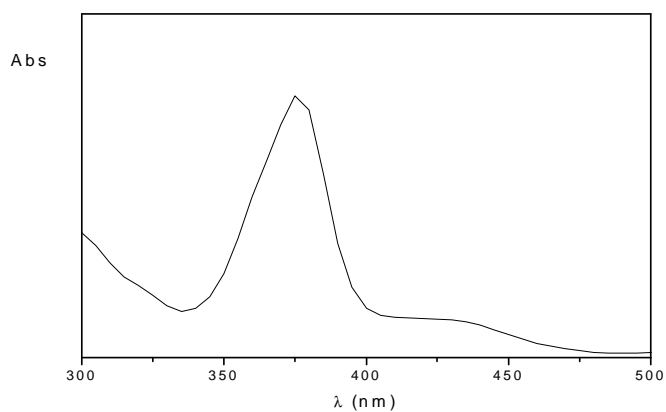
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{a}})_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



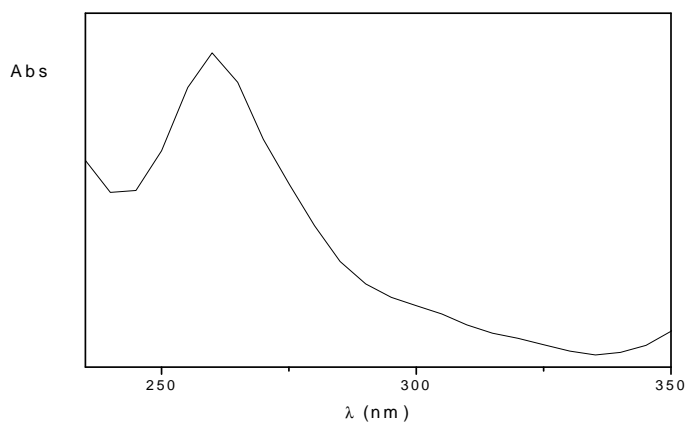
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{b}})_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-4}$ )



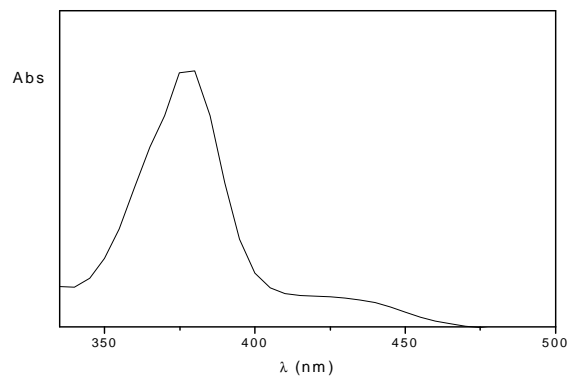
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{b}})_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



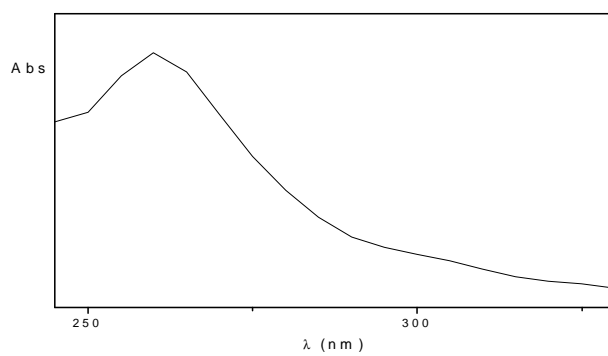
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{e}})_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-4}$ )



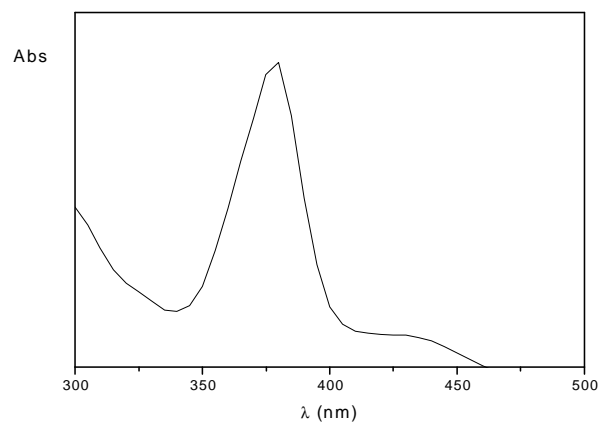
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{e}})_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



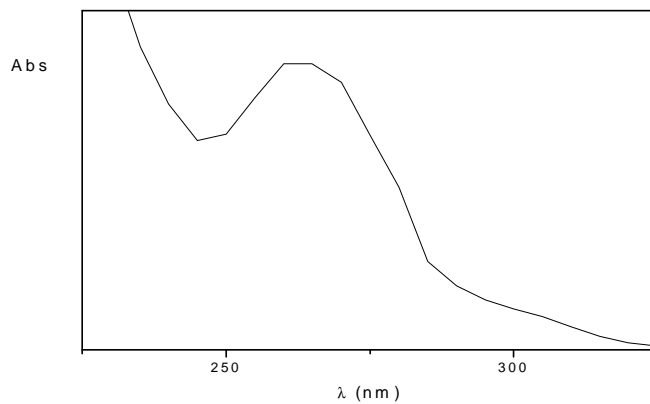
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^f)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-4}$ )



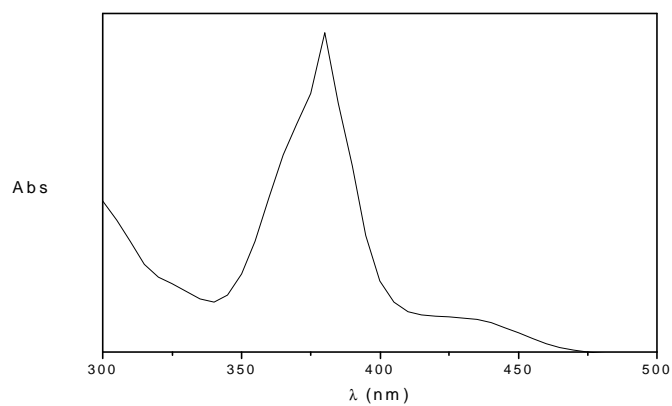
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^f)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



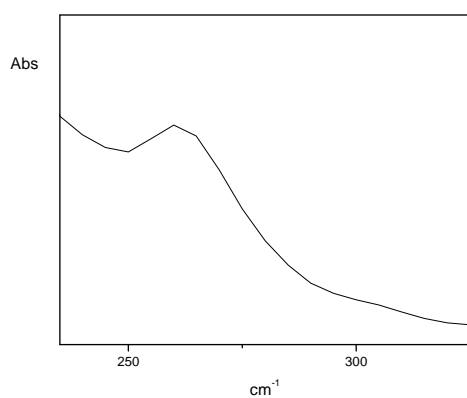
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^g)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-4}$ )



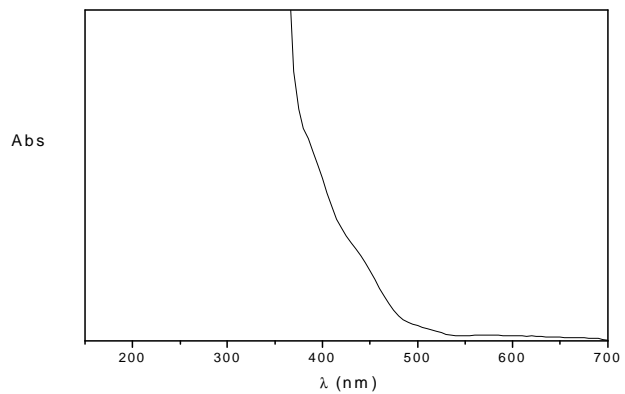
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^g)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



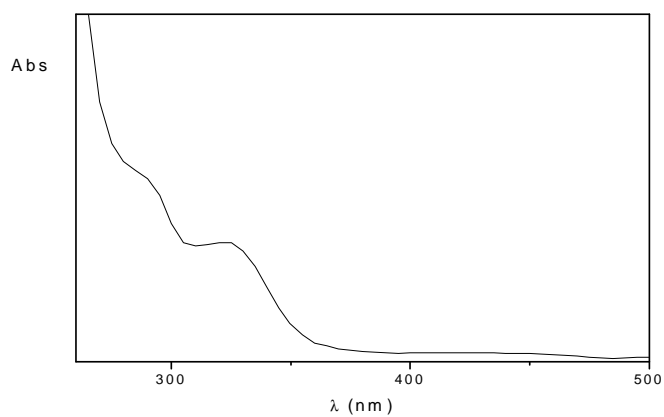
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^h)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-4}$ )



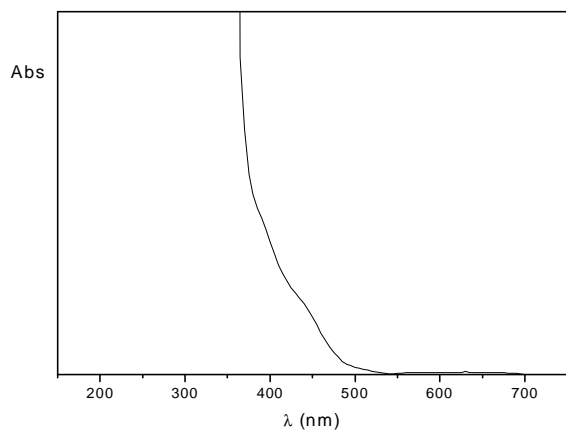
Espectro eletrônico de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^h)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



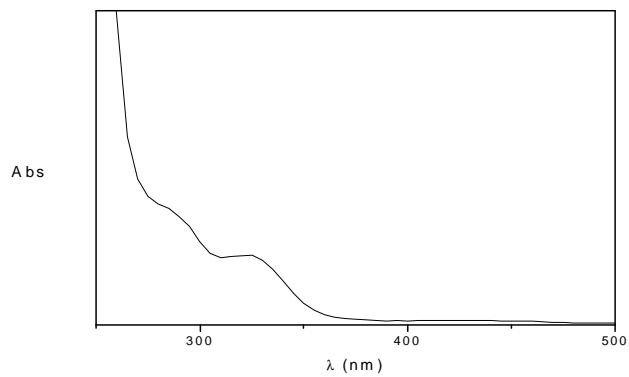
Espectro eletrônico de  $K[Au(L^b)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-3}$ )



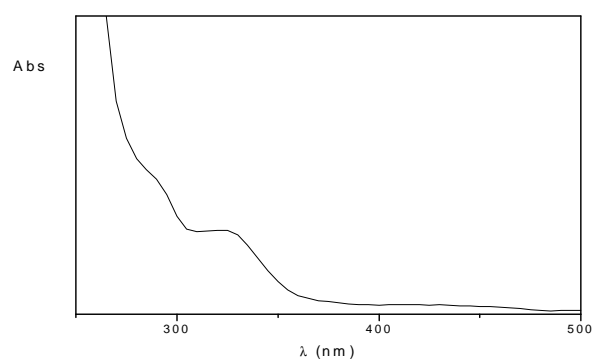
Espectro eletrônico de  $K[Au(L^b)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )



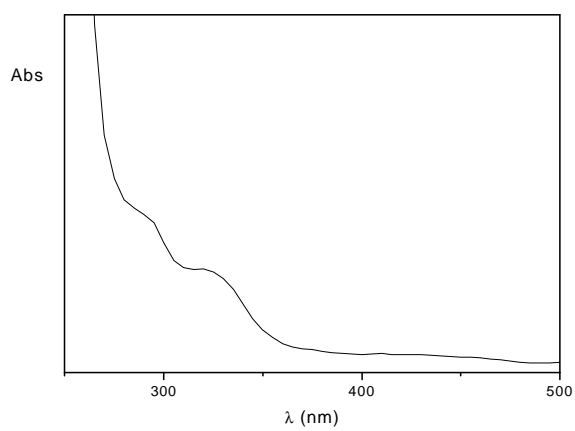
Espectro eletrônico de  $K[Au(L^c)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-3}$ )



Espectro eletrônico de  $K[Au(L^c)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )

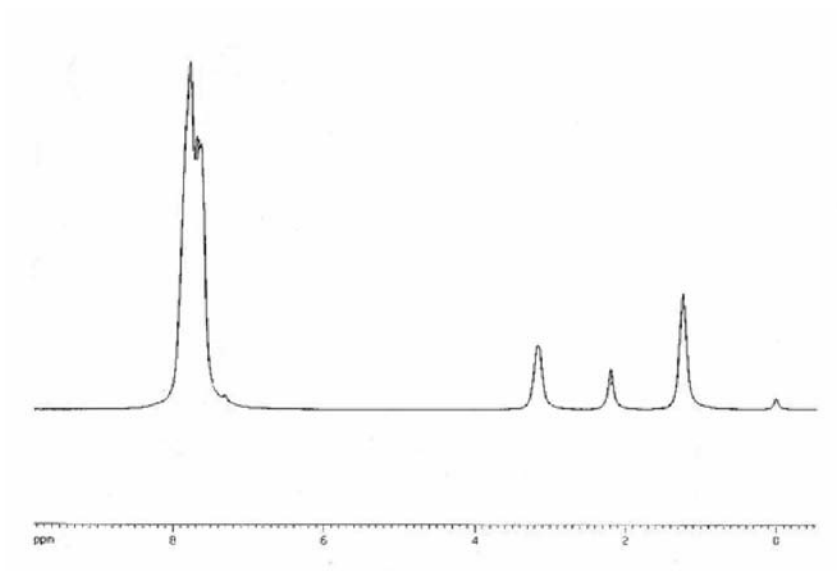


Espectro eletrônico de  $K[Au(L^d)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )

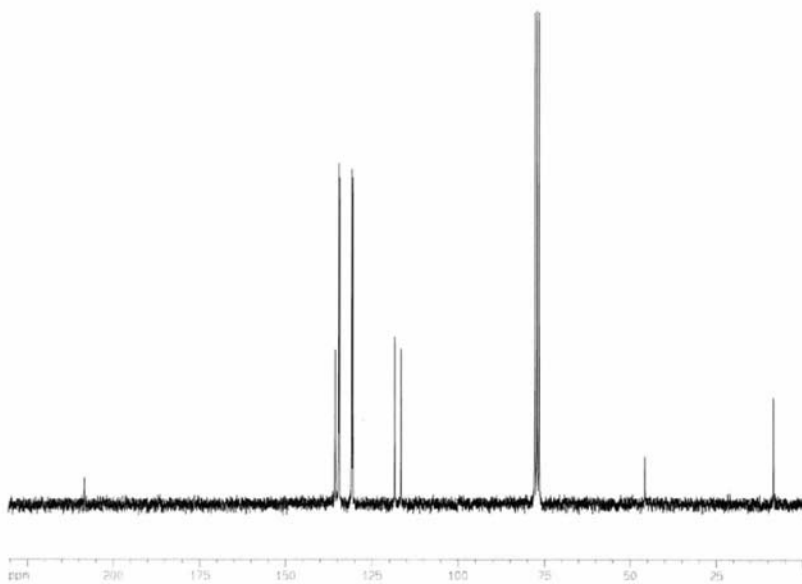


Espectro eletrônico de  $K[Au(L^f)_2]$  em acetonitrila ( $C \approx 10^{-5}$ )

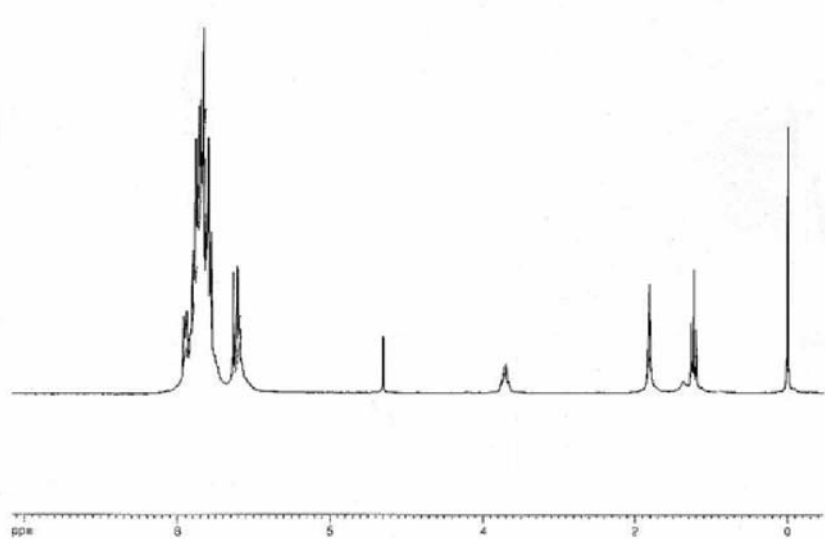
### Anexo 3: Espectros de RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$



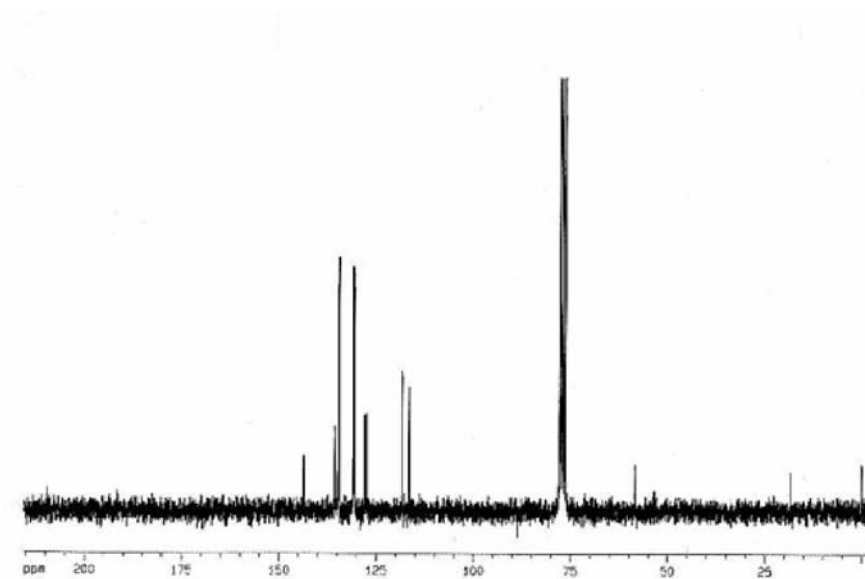
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^a)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



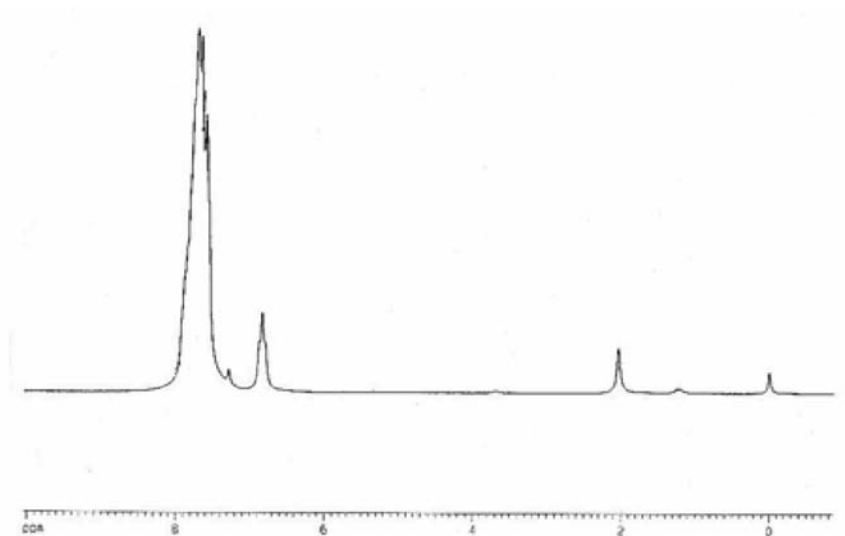
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^a)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



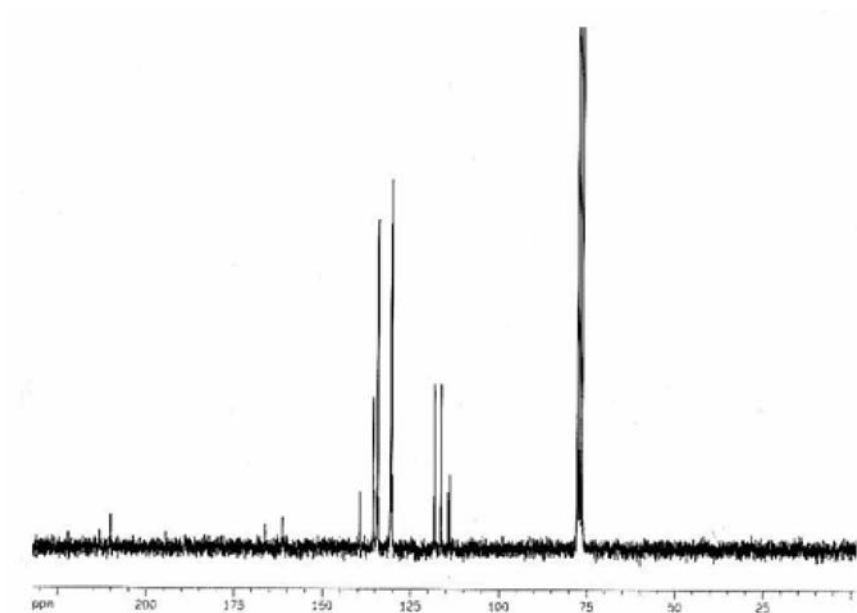
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^b)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



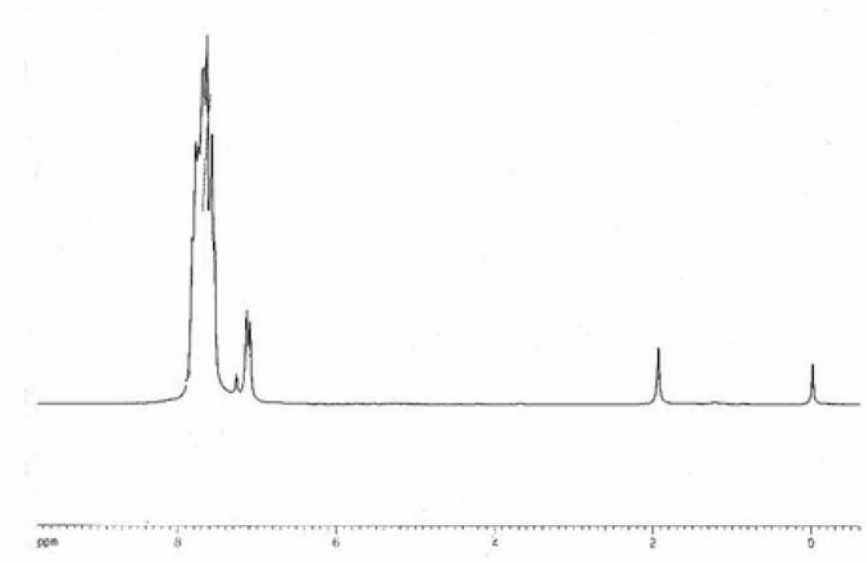
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^b)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



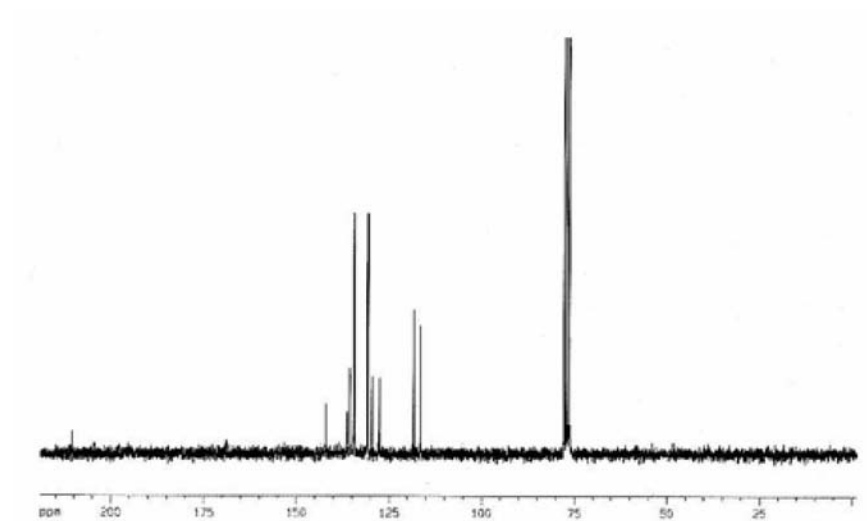
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^e)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



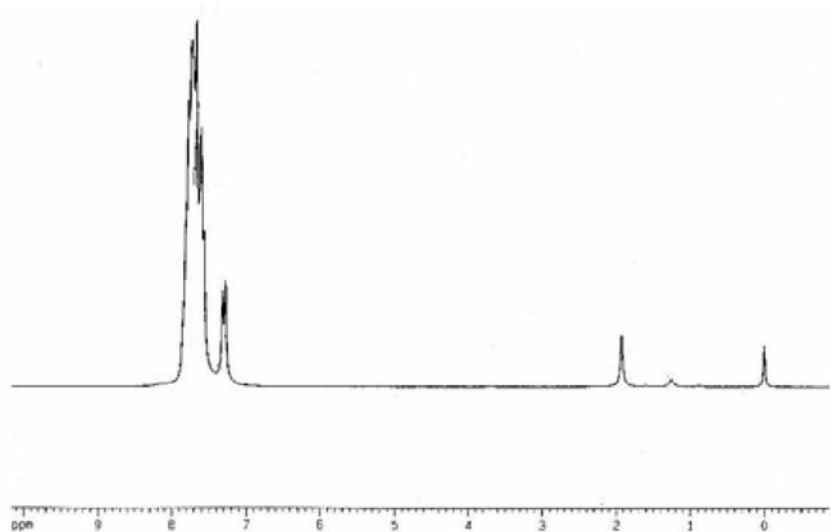
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^e)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



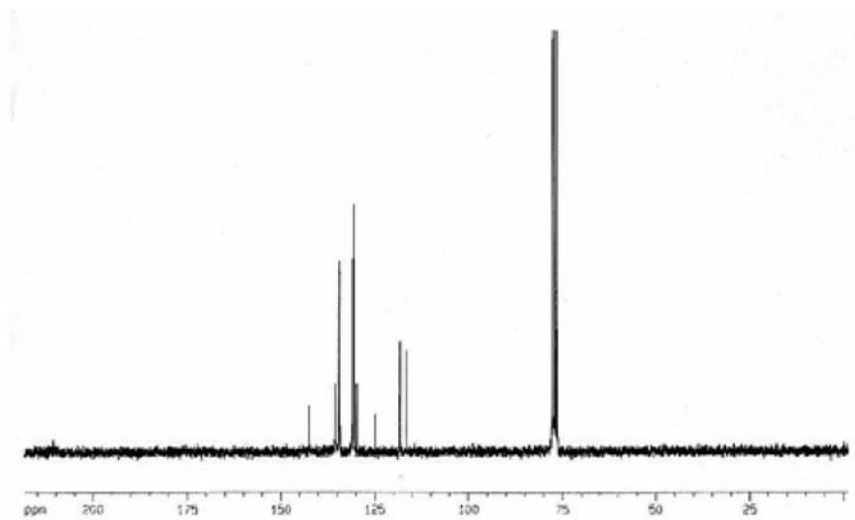
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{PPh}_4$ ) $_2$ [ $\text{Zn}(\text{L}^f$ ) $_2$ ]em  $\text{CDCl}_3$ (200 MHz)



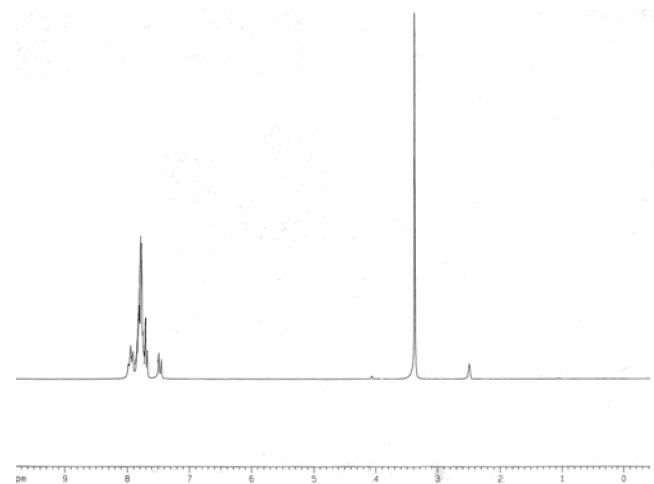
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de ( $\text{PPh}_4$ ) $_2$ [ $\text{Zn}(\text{L}^f$ ) $_2$ ]em  $\text{CDCl}_3$ (200 MHz)



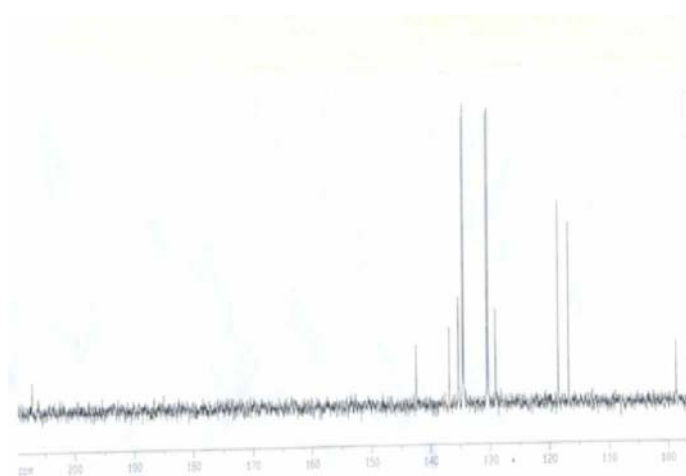
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^9)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



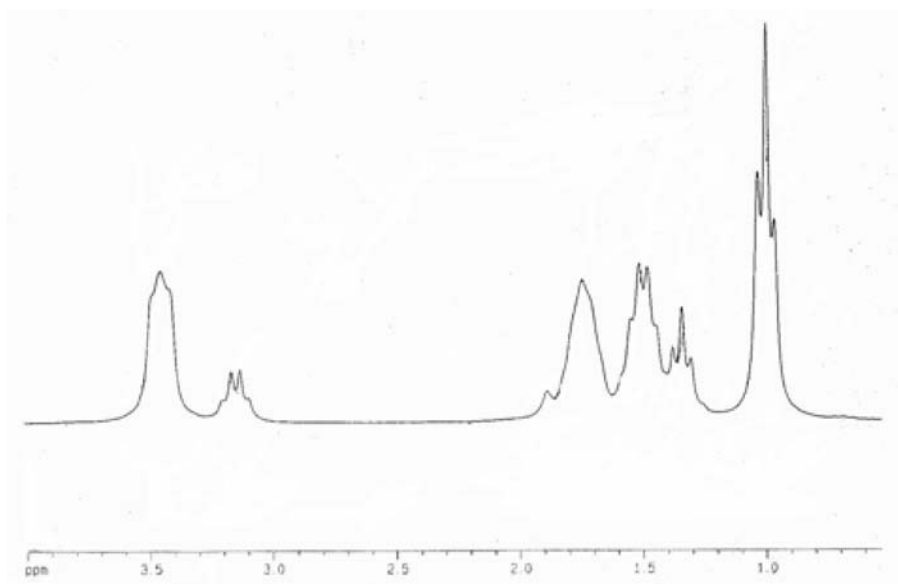
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^9)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



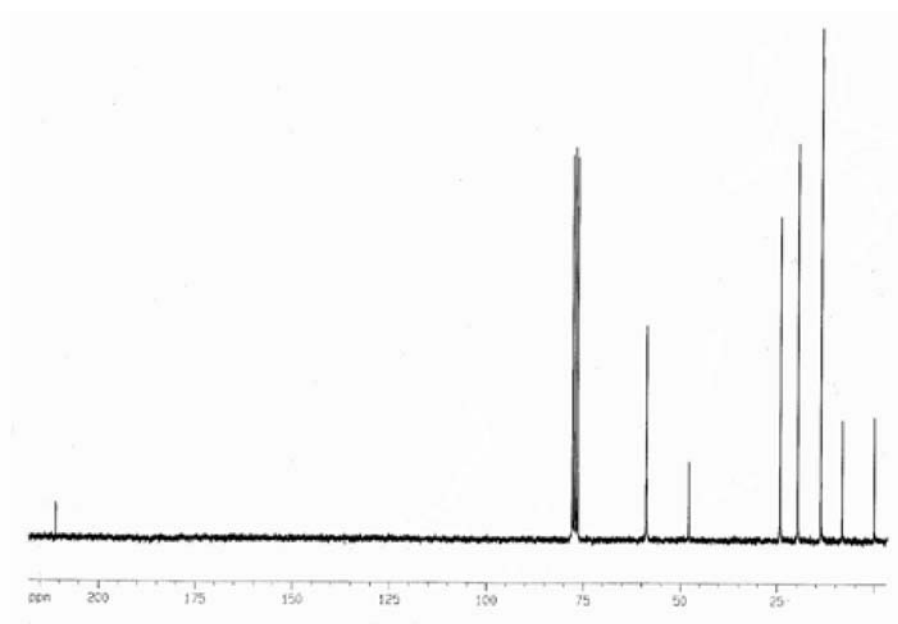
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{h}})_2]$  em DMSO(200 MHz)



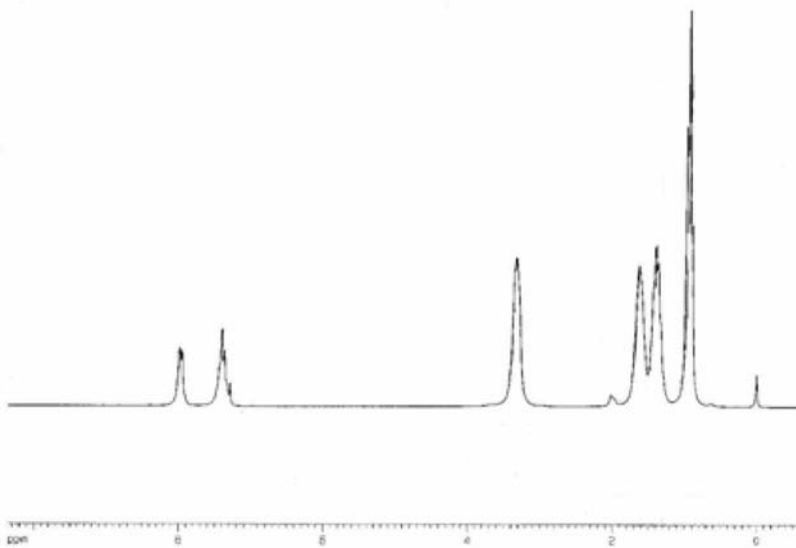
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Zn}(\text{L}^{\text{h}})_2]$  em DMSO(200 MHz)



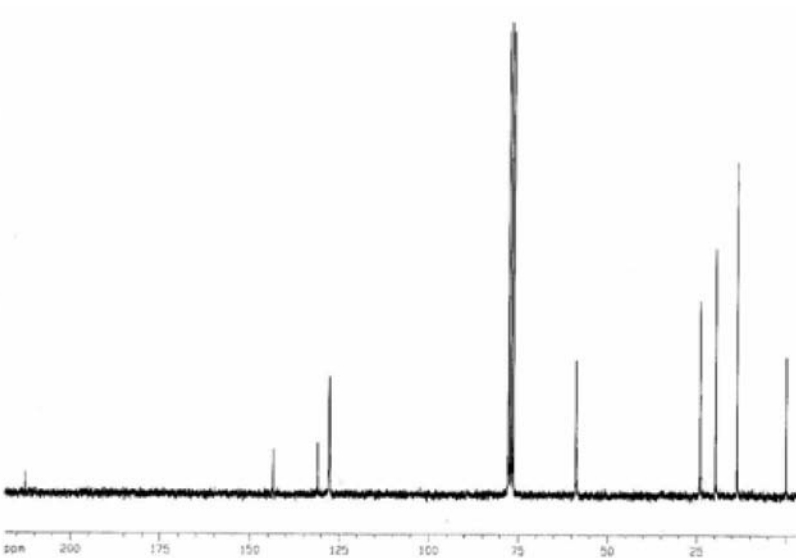
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^a)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$ (200 MHz)



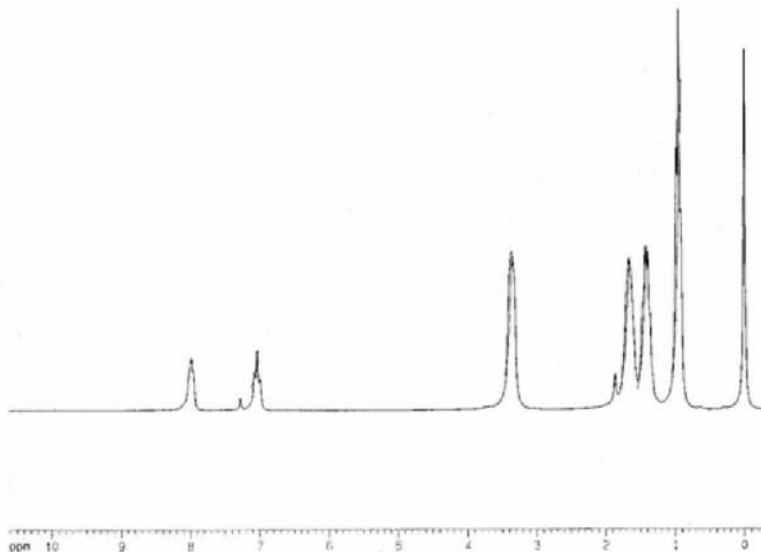
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^a)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$ (200 MHz)



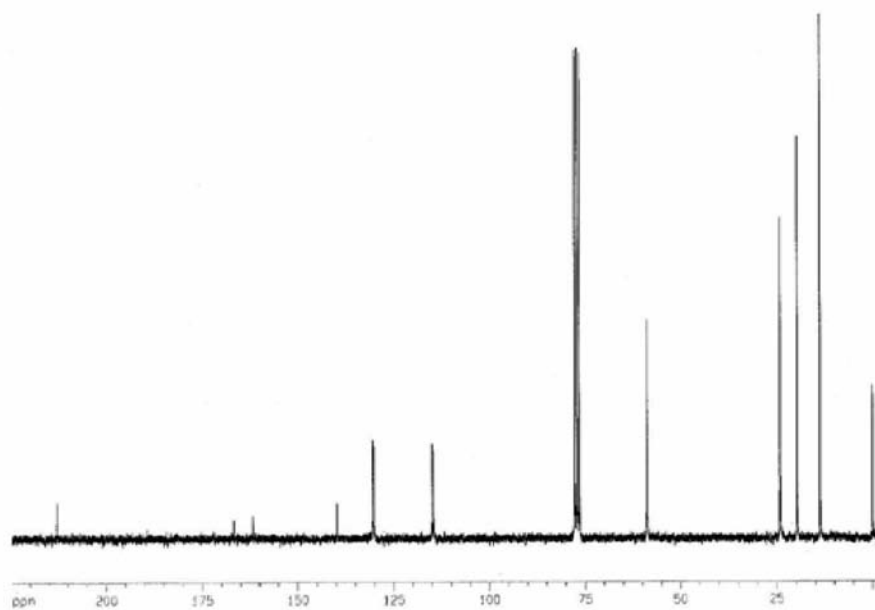
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^b)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$ (200 MHz)



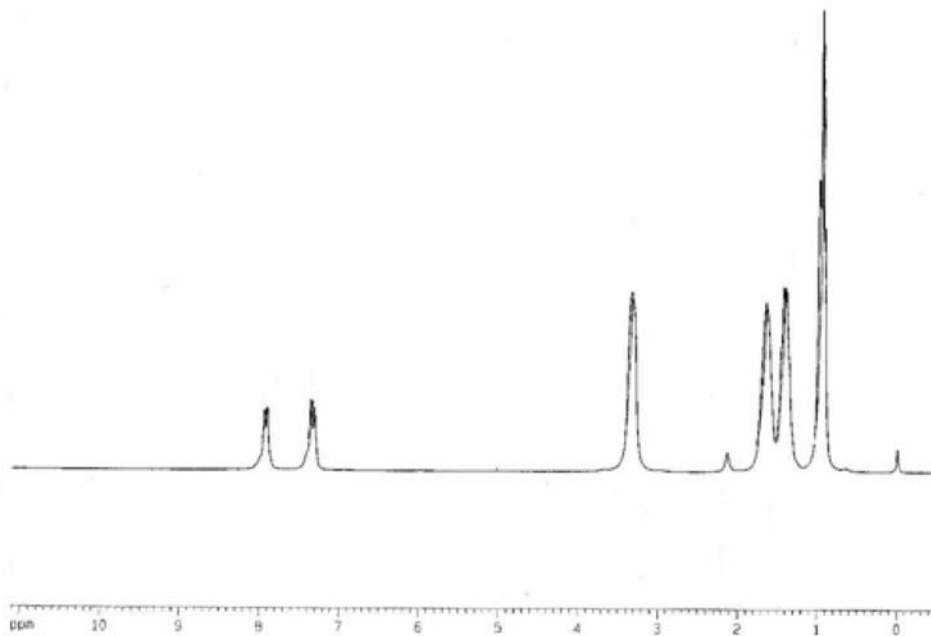
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^b)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$ (200 MHz)



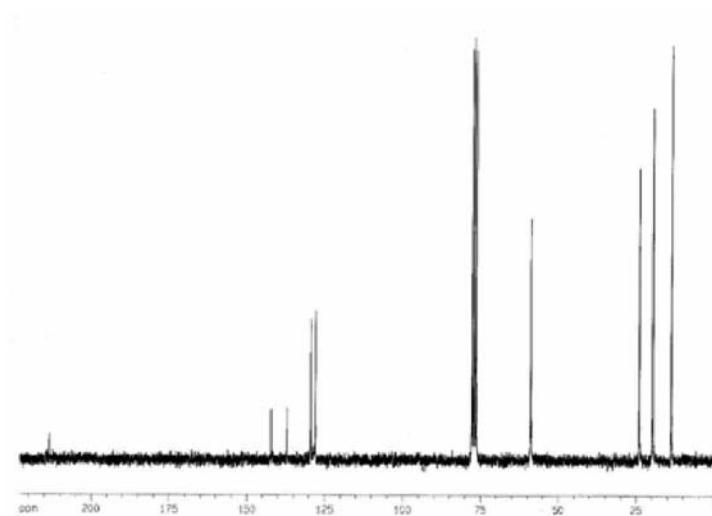
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^e)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



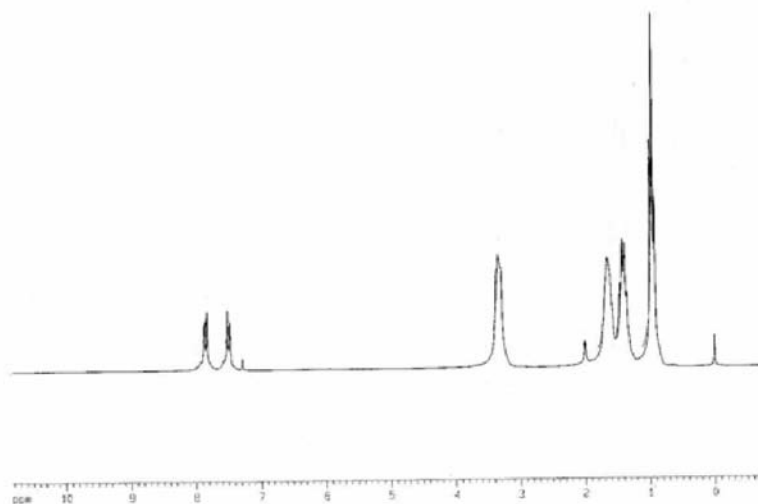
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^e)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



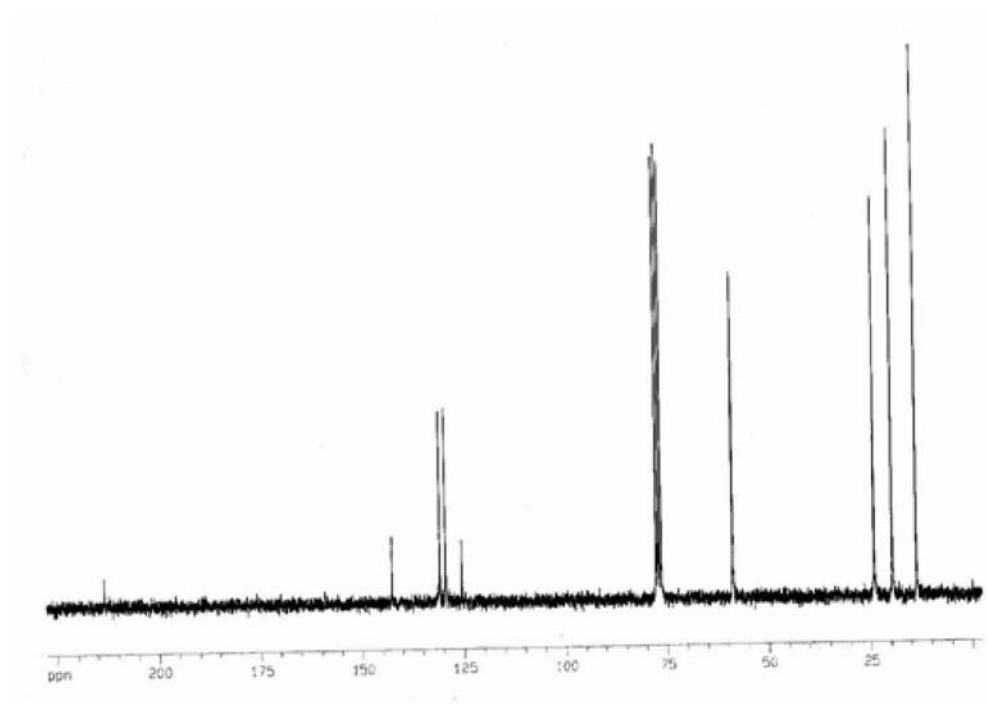
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L})_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



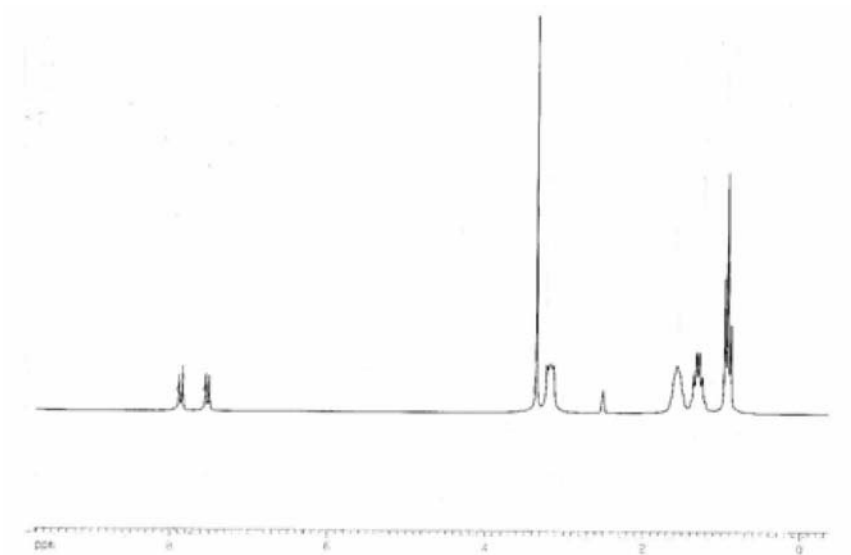
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L})_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



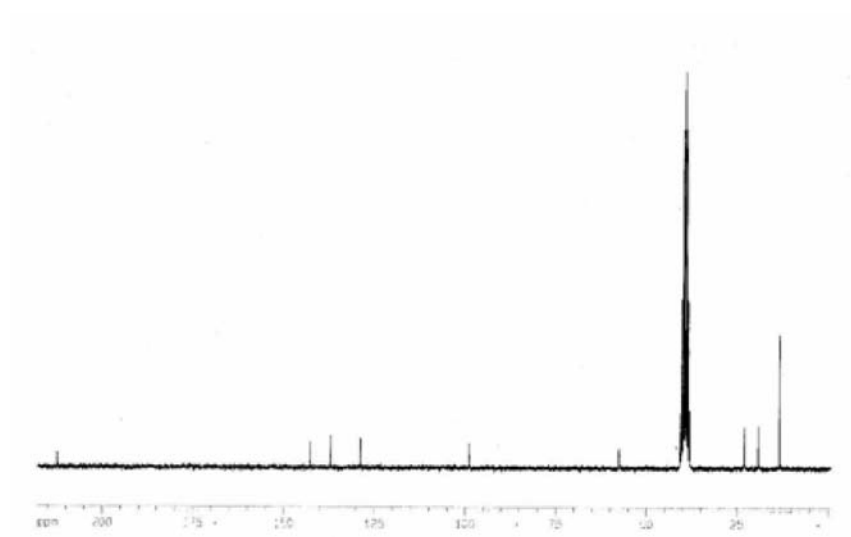
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^9)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



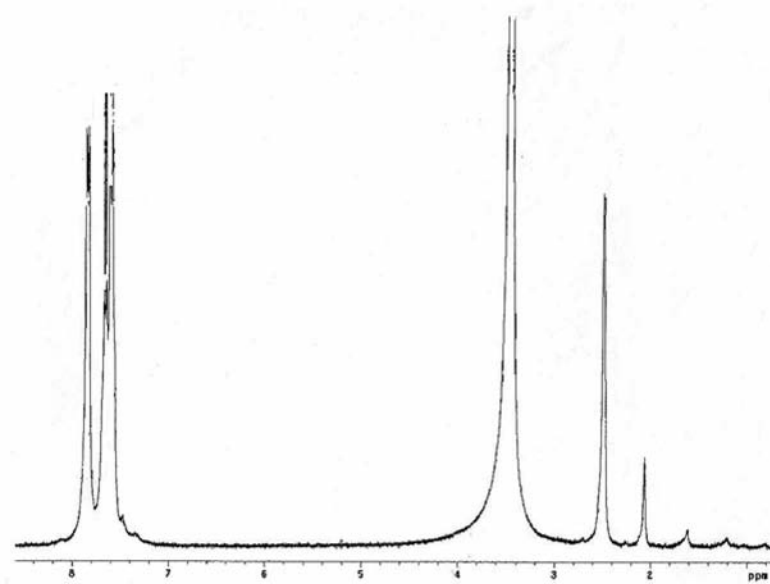
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^9)_2]$  em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz)



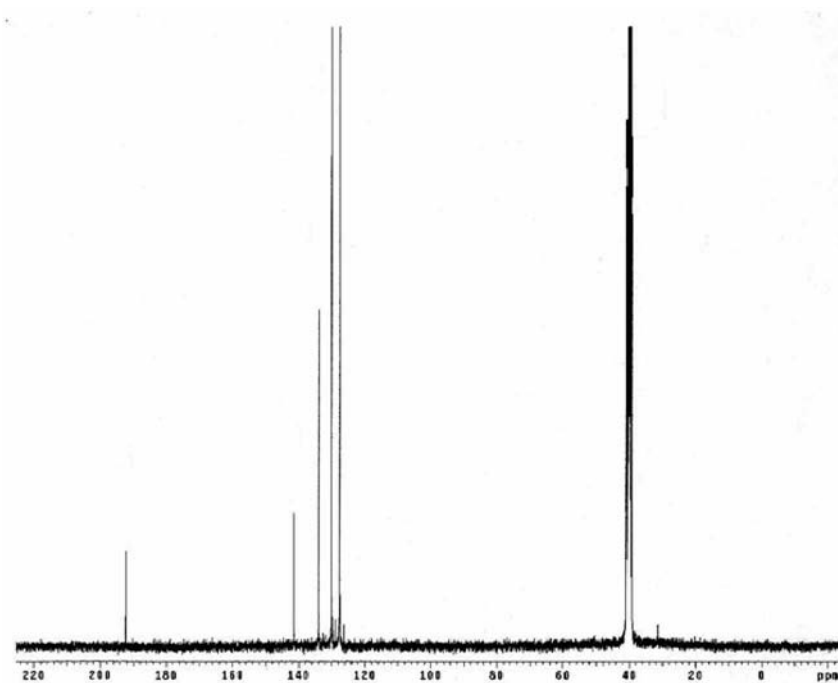
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{h}})_2]$  em  $\text{CDCl}_3$ (200 MHz)



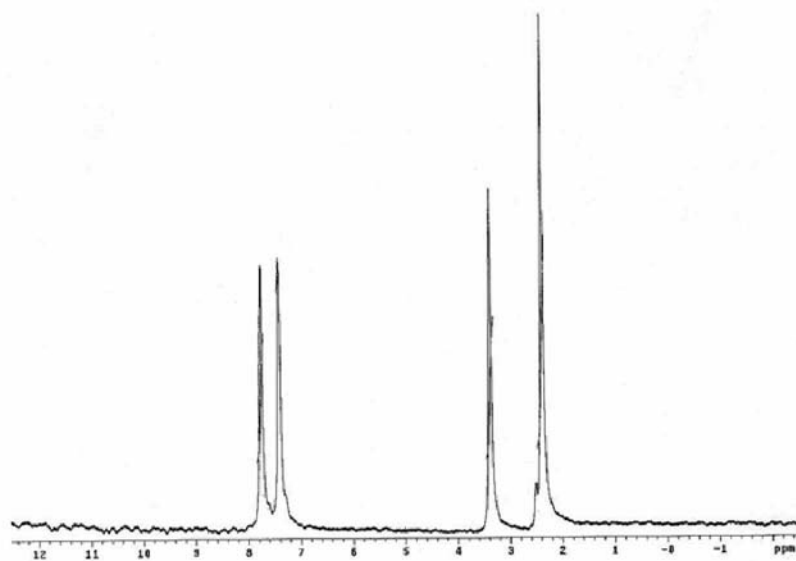
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{L}^{\text{h}})_2]$  em  $\text{CDCl}_3$ (200 MHz)



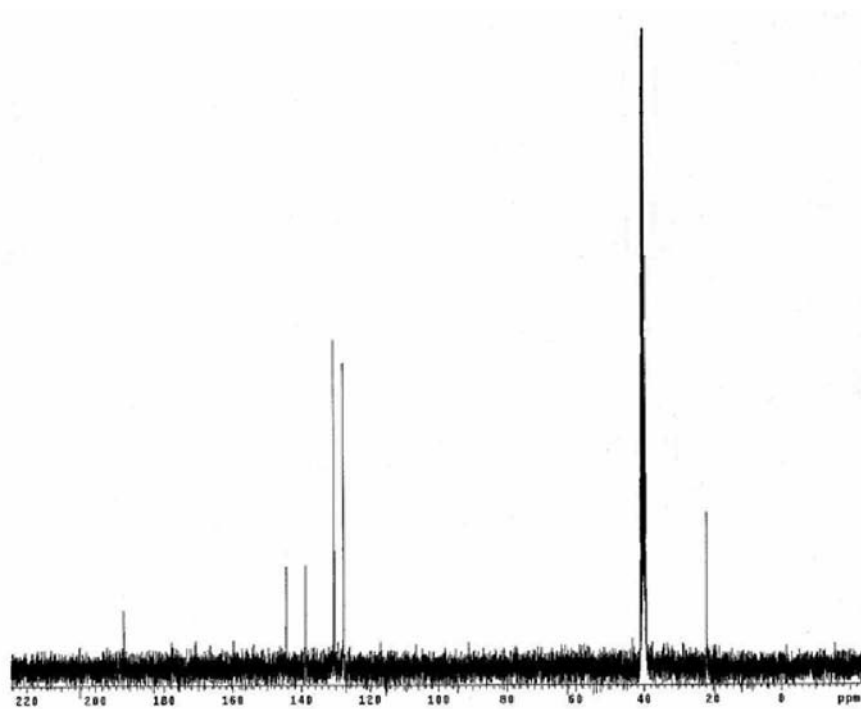
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^b)_2]$  em DMSO(200MHz)



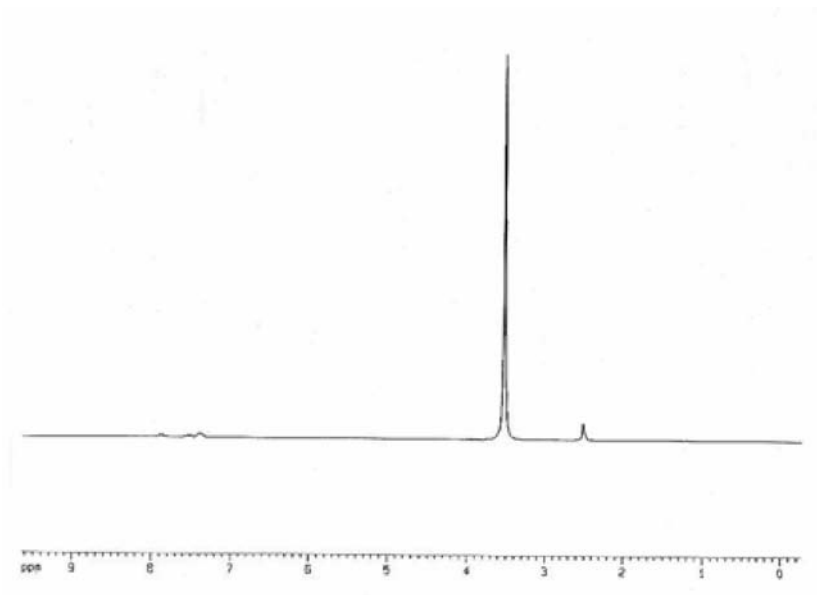
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^b)_2]$  em DMSO(200MHz)



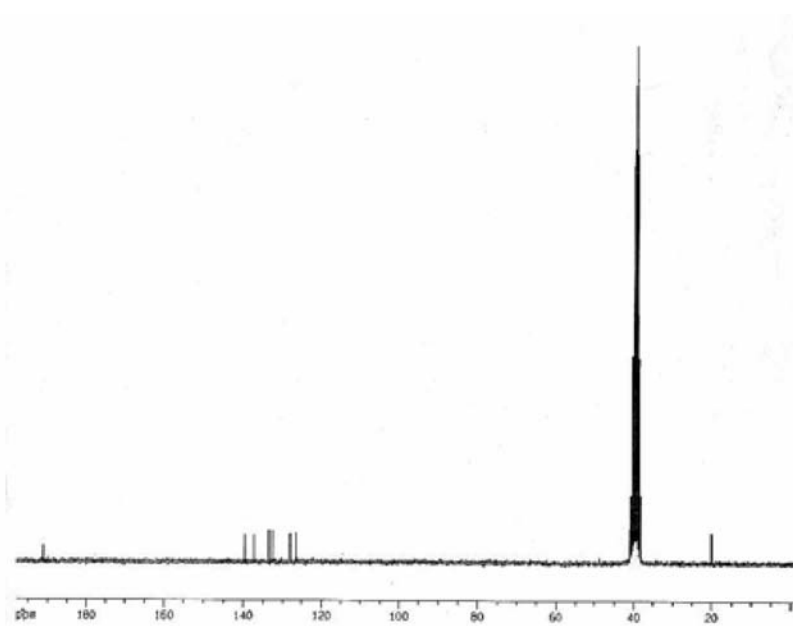
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{C}})_2]$  em DMSO(200MHz)



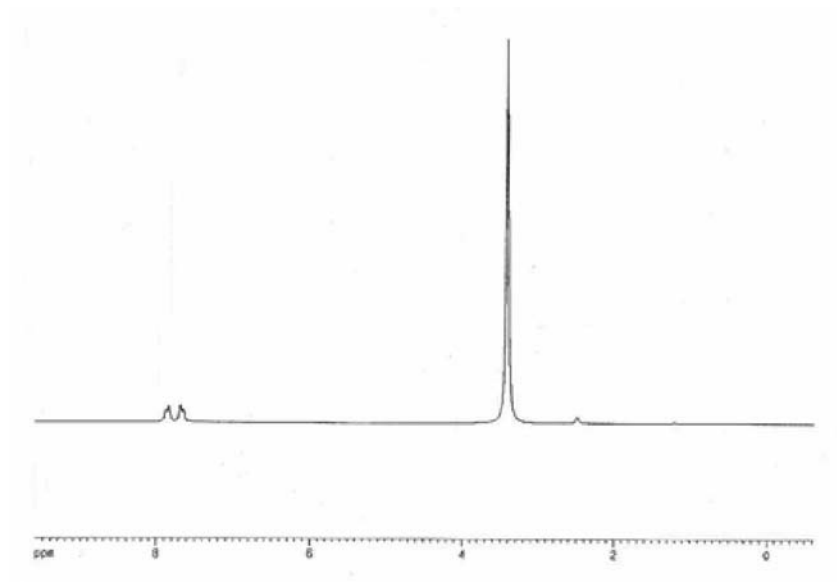
Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{C}})_2]$  em DMSO(200MHz)



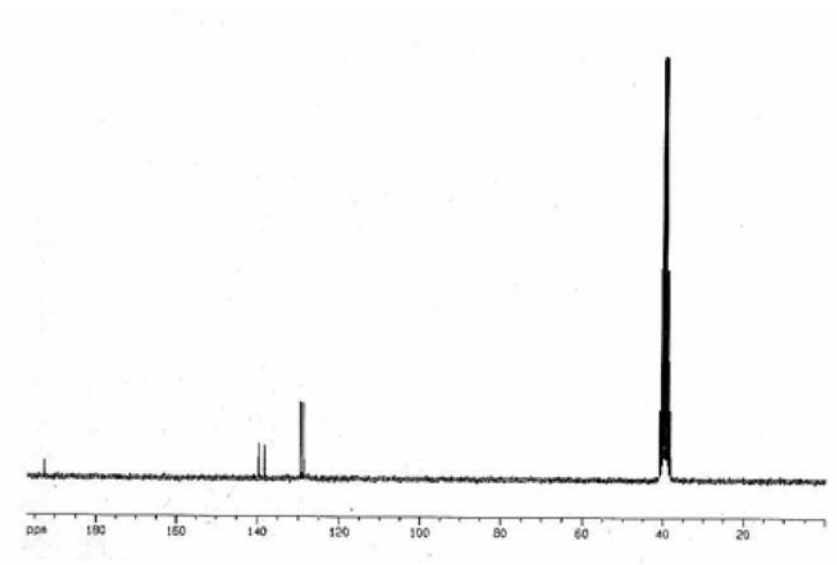
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{d}})_2]$  em DMSO(200MHz)



Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^{\text{d}})_2]$  em DMSO(200MHz)



Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^1)_2]$  em DMSO (200 MHz)



Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $\text{K}[\text{Au}(\text{L}^1)_2]$  em DMSO (200 MHz)

## Anexo 4: Apresentações em Congresso



ÁREA: Química Inorgânica

### TÍTULO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE PLATINA(II) COM POTENCIAL ATIVIDADE ANTITUMORAL

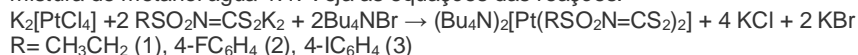
AUTORES: AMIM, R.S. - UFV; OLIVEIRA, M.R.L. - UFV; DE BELLIS, V.M. - UFMG; RUBINGER, M.M.M. - UFV

**RESUMO:** Três complexos do tipo  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{XSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  onde  $\text{X} = \text{CH}_3\text{CH}_2$  (1), 4- $\text{FC}_6\text{H}_4$  (2), 4- $\text{IC}_6\text{H}_4$  (3) foram obtidos pela reação de  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  com o correspondente sal de ditiocarbimato em metanol:água 1:1. A caracterização dos complexos foi feita por análises elementares, espectroscopia vibracional e eletrônica, medidas de condutância, espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Dados de condutividade molar estão de acordo com a proporção 1:2 tetrabutilamônio: complexo aniônico. Dados de UV-Vis, IR and RMN são consistentes com a formação de complexos quadráticos do tipo  $\text{PtS}_4$ . Dados de análise elementar estão consistentes com as estruturas propostas.

**PALAVRAS CHAVES:** platina(II), ditiocarbimato, antitumoral

**INTRODUÇÃO:** O interesse pela síntese de novos complexos de ditiocarbimatos se deve a sua semelhança com os ditiocarbamatos, que possuem importante atividade antitumoral (MARZANO et al., 2004). Muitos complexos de ditiocarbamatos de platina apresentam atividade antitumoral. Ânions ditiocarbimato também são usados para reduzir os efeitos colaterais da cisplatina, uma substância muito importante no tratamento do câncer. A cisplatina, primeiro fármaco a ser utilizado como quimioterápico, é efetiva para o tratamento de câncer de ovário, de testículo, de bexiga, dentre outros (ALMEIDA et al., 2005), porém, apresenta baixa solubilidade em água, alta nefrotoxicidade e resistência celular (HAMBLEY, 1997). Devido a esse fato, a síntese de novos compostos que apresentem maior eficiência ao tratamento de câncer é importante. Este trabalho descreve a síntese de novos complexos de platina(II).

**MATERIAL E MÉTODOS:** A síntese dos compostos de platina foi realizada da seguinte maneira: tetracloroplatinato de potássio (0,415g, 2 mmol) e brometo de tetrabutilamônio (0,647, 2 mmol) foram adicionados a uma solução de N-R-sulfonilditiocarbimato de potássio apropriado (HUMMEL et al., 1989)(2 mmol) em metanol/água (1:1) 10 mL. A mistura reacional foi agitada por 3 h em temperatura ambiente. O sólido amarelo obtido foi filtrado, lavado com água destilada e recristalizado em uma mistura de metanol água 1:1. Veja as equações das reações:



**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** (1): Análises elementares Exp(Teo): C,43.20(43.61); H,7.91(7.90); N,5.21(5.35)%.  $\text{IV}(\text{cm}^{-1})$ : 1423(CN); 926( $\text{CS}_2$ ); 338(PtS). UV-Vis(nm): 260(ligante); 360(ligante); 420(TC). (2): Análises elementares Exp(Teo): C, 46.69(46.88); H,6.52(6.84); N,5.23(4.75)%.  $\text{IV}(\text{cm}^{-1})$ : 1376(CN); 934( $\text{CS}_2$ ); 338(PtS). UV-Vis (nm): 259(ligante); 374(ligante); 424(TC). (3): Análises elementares Exp(Teo): C,39.15(39.62); H,5.52(5.78); N,4.34(4,02)%.  $\text{IV}(\text{cm}^{-1})$ : 1384(CN), 936( $\text{CS}_2$ ), 334(PtS). UV-Vis(nm): 260(ligante); 379(ligante), 430(TC). A condutividade molar em acetonitrila está consistente com eletrólitos 2:1(GEARY, 1971). Os espectros de IV apresentam as bandas do ligante deslocadas e bandas do cátion tetrabutilamônio. Uma banda em torno de  $300 \text{ cm}^{-1}$  confirma a coordenação da platina pelos átomos de enxofre. Os espectros eletrônicos mostram uma banda em torno de 420 nm característica de transição de transferência de carga para complexos quadráticos de platina. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  Apresentam os sinais dos grupos ditiocarbimato e do cátion tetrabutilamônio na proporção de 1:2 e estão consistentes com geometria quadrática plana em torno da platina (Oliveira et al., 2004).

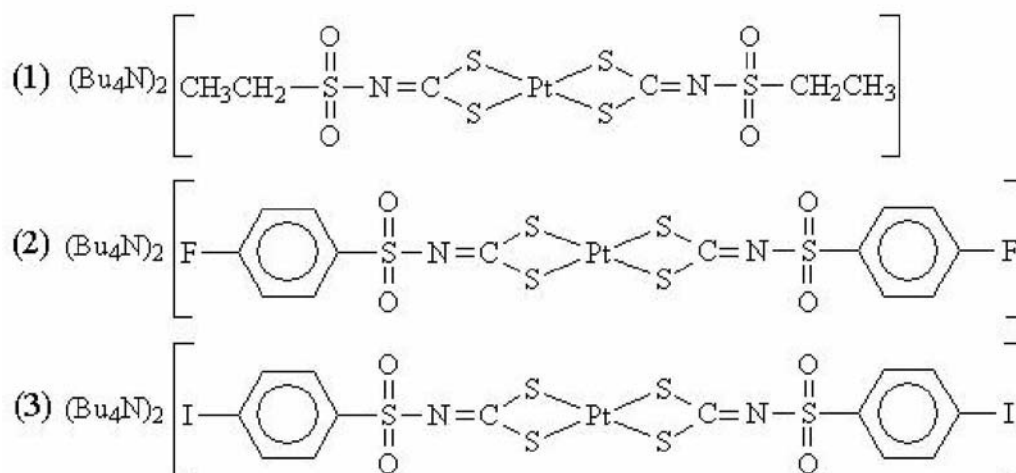


Figura 1 - Provável estrutura dos complexos

**CONCLUSÕES:** Foram obtidos três novos complexos de platina(II). Os dados analíticos estão condizentes com a fórmula  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2$  (1),  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$  (2),  $4\text{-IC}_6\text{H}_4$  (3). Os dados espectroscópicos indicam que foram obtidos complexos quadráticos planos de platina contendo o fragmento  $\text{PtS}_4$ . A estrutura provável do complexo está mostrada na figura 1.

**AGRADECIMENTOS:** FAPEMIG, DEQ/UFV

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA:** 1 ALMEIDA, V.L.; LEITÃO, A.; REINA, L.C.B.; MONTANARI, C.A.; DONNICI, C.L. 2005. Câncer e agentes antineoplásicos ciclo-celular específicos e ciclo-celular não específico que interagem com o DNA: uma introdução. *Química Nova*, 28: 118-129.  
 2 GEARY, W.J. 1971. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews* 7: 81-122.  
 3 HAMBLEY, T.W. 1997. The influence of structure on the activity and toxicity of Pt anti-cancer drugs. *Coordination Chemistry Reviews*, 166:181-223.  
 4 HUMMEL, H. U.; KORN, U.; 1989. Dithiocarbamates from sulfonamides, Part 2: Preparation and X-ray crystal structures of  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{Ph})_2]$  and  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Naturforsch*, 44B: 29-34.  
 5 MARZANO, C.; BETTIO, F.; BACCICHETTI, F.; TREVISAN, A.; GIOVAGNINI, L.; FREGONA, D. 2004. Antitumor activity of a new platinum(II) complex with low nephrotoxicity and genotoxicity. *Chemico-Biological Interactions*, 148: 37-48.  
 6 OLIVEIRA, M.R.L.; RUBINGER, M.M.M.; GUILARDI, S.; FRANCA, E.F.; ELLENA, J.; DE BELLIS, V.M. 2004. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbamate platinum(II) complexes. *Polyhedron*, 23, 1153-1158.

# Avaliação da atividade fungicida de alguns complexos de zinco com ditiocarbimatos

Raquel dos S. Amim<sup>1</sup>(PG)\*, Camila G. Vieira<sup>1</sup>(IC), Marcelo R. L.Oliveira<sup>1</sup>(PQ)

quelqi@yahoo.com.br

<sup>1</sup>Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa

Palavras Chave: fungicida, zinco(II), ditiocarbimato.

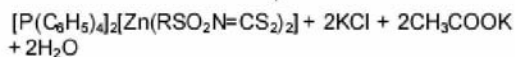
## Introdução

O estudo de aplicações biológicas de complexos metálicos é uma das mais importantes áreas de investigação da química inorgânica. Muitos ditiocarbimatos de zinco têm sido empregados no controle de fungos. As importantes aplicações desse tipo de substâncias geraram muitos estudos, tanto sobre suas propriedades físicas e químicas, quanto sobre suas atividades biológicas<sup>1</sup>.

São raros na literatura estudos sobre ação biológica dos ditiocarbimatos (uma classe de compostos muito semelhantes aos ditiocarbimatos) como fungicidas e bactericidas. Tendo em vista as evidências da eficácia dos ditiocarbimatos de zinco na atividade fungicida, este trabalho consiste na síntese e caracterização de complexos de zinco(II) com ditiocarbimatos e avaliação de sua atividade anti-fúngica.

## Resultados e Discussão

As sínteses dos complexos de zinco foram feitas adicionando-se acetato de zinco diidratado (0,7 mmol) a uma suspensão do sal de potássio do ligante apropriado (1,5 mmol) (obtido por procedimento análogo ao descrito na literatura<sup>2</sup>) em 15 mL de dimetilformamida. A mistura foi agitada por uma hora e trinta minutos e filtrada. Foi obtida uma solução à qual foi adicionada 15 mL de água e brometo de tetrafenilfosfônio (1,5 mmol). Obteve-se um precipitado amarelado, que foi separado por filtração e lavado com água, etanol e éter etílico.



R= CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (1), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (2), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (3), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (5), 4-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (6)

Figura 1: Síntese dos compostos

eletrônica, medidas de condutividade molar, análise elemental de Zn e RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. Os complexos com R = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> são inéditos.

Dados de condutividade molar dos compostos medidos em acetonitrila (10<sup>-3</sup> mol/l) estão na faixa de 220-300 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, comumente atribuída a eletrólitos 2:1<sup>3</sup>.

Os espectros vibracionais apresentam a banda ν(CS<sub>2</sub>) do ligante deslocada para frequência mais baixa, indicando que o zinco se coordenou pelo átomo de enxofre.

Os dados de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C indicam a proporção 2:1 de ligante:metal. O sinal correspondente ao carbono N=CS<sub>2</sub> do ligante está deslocado para campo mais alto (210 δ) quando comparado ao do ligante livre. Isto significa que o zinco coordenou-se pelos átomos de enxofre.

A atividade fungicida foi estudada *in vitro* frente ao fungo, *Colletotrichum gloesporioides*. Foi utilizado o método de avaliação através da área de inibição em meio de cultura sólido. As concentrações das amostras foram de 100 ppm. Os resultados mostram que os compostos 1, 2, 3 e 5 são muito ativos, sendo que o composto 5 inibiu totalmente o crescimento do fungo. O composto 4 apresentou baixa atividade e o composto 6 foi inativo.

## Conclusões

Foram sintetizados seis complexos de zinco com ânions ditiocarbimato, sendo quatro deles (1,3,5,6) inéditos.

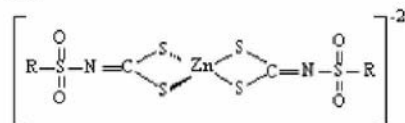


Figura 2: Possível estrutura dos complexos

Resultados de atividade fungicida demonstram que alguns compostos de zinco inibiram o crescimento do fungo na concentração testada.

## Anexo 5: Artigo publicado

Transition Metal Chemistry (2006) 31:1071–1074  
DOI 10.1007/s11243-006-0111-4

© Springer 2006

### Synthesis and characterization of gold(III) complexes with dithiocarbimates derived from sulfonamides

Raquel S. Amim, Marcelo R.L. Oliveira\* and Jorge Amim Jr.

Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 36570-000, Brazil

Vito M. DeBellis

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 31270-901, Brazil

Received 26 April 2006; accepted 10 August 2006

#### Abstract

This work describes the syntheses of four new gold(III) complexes with the general formula:  $K[Au(RSO_2N=CS_2)_2]$  ( $R = Ph, 2-MeC_6H_4, 4-MeC_6H_4, 4-ClC_6H_4$ ) from the reaction of hydrogen tetrachloroaurate tetrahydrate with the corresponding potassium dithiocarbamate salts dihydrate in water. The characterization of the complexes has been carried out by elemental analyses, conductance measurements, and IR, UV–VIS,  $^1H$ - and  $^{13}C$ -NMR spectroscopies. Elemental analyses were consistent with the proposed formulae. The molar conductance data are consistent with the complexes being monoanions complexes. Electronic spectra, vibrational spectra,  $^1H$ -NMR and  $^{13}C$ -NMR data are consistent with formulation as  $AuS_4$  diamagnetic square planar complexes.

#### Introduction

We have previously described the preparation and the structural studies of complexes of dithiocarbimates from sulfonamides with general formula:  $[M^{2+}(RSO_2N=CS_2)_2]^{2-}$  ( $M = Ni, Pd, Pt$  and  $R =$  alkyl and aryl groups) [1–3]. In this work, we undertook the preparation of dithiocarbimato complexes of gold (III) ion, (which is also a  $d^8$  cation), in order to compare their properties with our previous results. We became interested in the syntheses and characterization of dithiocarbimates due to their similarities with the dithiocarbamates, which have a wide range of applications. For example, they are vulcanization accelerators and fungicides [4, 5]. Several gold–dithiocarbamate complexes are described in the literature. Some of them have been studied in view to their antitumoral activities [6, 7] and antimicrobial properties [8]. However, only four gold–dithiocarbimato complexes  $[Au_2(\mu_2-\kappa^2-S_2C=NR)_2]^{2-}$  ( $R = CN, C_6F_5$  and  $4-NO_2C_6H_4$ ) [9] and  $[Au(S_2C=NCN)_2]^-$  [10] are described in the literature. The former anion has been used, associated with appropriate cations, as building blocks for organic conductors [11]. In this paper, we describe the synthesis of four new compounds:  $K[Au(C_6H_5SO_2N=CS_2)_2]$  (1),  $K[Au(2-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$  (2),  $K[Au(4-CH_3C_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$  (3) and  $K[Au(4-ClC_6H_4SO_2N=CS_2)_2]$  (4), which were characterized by IR, UV–VIS,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, conductance molar and elemental analyses. These complexes are the first

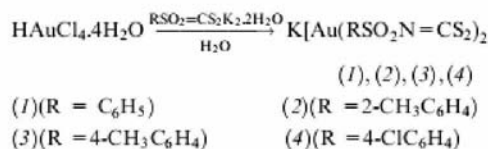
examples of gold(III) complexes of dithiocarbimato derived from sulfonamides.

#### Experimental

All chemicals used in the present work are of analytical grade. The *N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato potassium salts dihydrate ( $R = Ph, 4-MeC_6H_4, 4-ClC_6H_4$ ) were prepared as described in the literature [12, 13] and the potassium *N*-2-methylphenylsulfonyldithiocarbimato dihydrate was analogously prepared [14].

#### Syntheses

The syntheses of the gold(III) complexes were performed according to Figure 1. A solution of  $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$  (5 g in 50 ml of distilled water) was prepared. An aliquot of 1 ml (0.2 mmol of  $HAuCl_4$ ) of this solution was diluted with  $H_2O$  (5 ml). The pH was adjusted at 7 by addition of solid  $K_2CO_3$ . The mixture was cooled to 0 °C in an ice bath and a solution of the appropriate potassium *N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato (0.4 mmol) in  $H_2O$  (10 ml) was added. The mixture was stirred



\* Author for correspondence: E-mail: marcelor@ufv.br

Fig. 1. Scheme of the syntheses of the complexes.

for 15 min in the dark. The brownish solid obtained was filtered, washed with distilled water and dried under reduced pressure for 1 day yielding  $K[Au(RSO_2N=CS_2)_2]$  (ca. 85%, based on  $H[AuCl_4 \cdot 4H_2O]$ ).

#### Physical measurements

The electronic spectra were measured in DMSO solutions with a Varian Cary 50 Conc spectrophotometer. The IR spectra were recorded as CsI pellets with an infrared spectrophotometer Perkin-Elmer (FT-IR 1000). The NMR spectra were recorded with a Bruker DRX-400 spectrophotometer in DMSO- $D_6$  with TMS as internal standards. Gold was analyzed by atomic absorption with a Hitachi Z-8200 Atomic Absorption Spectrophotometer. Elemental analyses were performed with a Perkin-Elmer 2400 CHN elemental analyzer. Uncorrected melting points (m.p.) were measured with a Mettler FP% equipment Microquímica MQAPF302. The molar conductances ( $\Lambda_M$ ) were measured in DMSO solutions at 25 °C with a Conductivity Meter Jenway 4010.

#### Results and discussions

The compounds are brownish relatively stable solids, but decompose after some months at room temperature. They are insoluble in water and in most of organic solvents, but soluble in dimethylformamide and dimethylsulfoxide. Attempts to obtain suitable crystals for X-ray structure analyses were unsuccessful. The analytical data and the conductivity measurements for the complexes are reported in Table 1 and are quite satisfactory for the proposed formulae. The molar conductance of the compounds measured in  $10^{-3}$  mol  $l^{-1}$  dimethylsulfoxide are in the range of 30–40  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , commonly attributed to 1:1 electrolytes [15].

#### Electronic spectroscopy

The electronic spectra show similar patterns for all complexes. The data are presented in Table 2. The spectra showed poor resolution in the 350–450 nm range and in some cases the expected bands for  $d \rightarrow d$  transitions were not observed due intense charge-transfer (CT) transitions. In the spectra of (1) and (3), the weak bands III and IV can be assigned to  $d \rightarrow d$  transitions, and their positions and intensity

Table 2. UV-VIS data for the complexes  $\lambda(\text{nm})$ ,  $\epsilon(1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ , C (ca.  $1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ )

Complexes	Band I	Band II	Band III	Band IV
(1)	290 (52763)	325 (34253)	395 (796) <sup>sh</sup>	445 (352) <sup>sh</sup>
(2)	290 (40717)	319 (25367)	*	*
(3)	290 (62534)	325 (40189)	390 (782) <sup>sh</sup>	445 (321) <sup>sh</sup>
(4)	291 (37123)	321 (25953)	*	*
Assignments	$\pi \rightarrow \pi^*(\text{CSS})$	CT	$d \rightarrow d$	$d \rightarrow d$

\*Obscured; sh – shoulder.

Table 3. Characteristic IR bands for the complexes ( $\text{cm}^{-1}$ )

Complexes	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{SO}_{2\text{as}}$	$\nu\text{SO}_{2\text{sym}}$	$\nu\text{CS}_{2\text{as}}$	$\nu\text{AuS}$
(1)	1443	1303	1155	938	403,354
(2)	1458	1285	1154	937	419,375
(3)	1437	1301	1155	940	412,355
(4)	1428	1306	1155	944	410,352

are indicative of a square planar environment around to the gold(III) cation [16]. The bands I and II in the spectra of all compounds were assigned to the internal transitions of the ligands (290 nm) and charge-transfer transitions (319–325 nm), [17–19].

#### IR spectra

The most significant bands recorded in the IR spectra of the complexes are listed in Table 3.

Because of the  $\text{SO}_2$  group, the canonical forms (a) and (b) (Figure 2) contribute appreciably to the resonance hybrid. This fact explains the low values for the  $\nu(\text{CN})$  band wavenumbers in the spectra of the potassium dithiocarbamate salts which were observed at ca. 1265  $\text{cm}^{-1}$  [14]. This band is shifted in the spectra of the complexes to ca. 1440  $\text{cm}^{-1}$  due to the increase importance of the canonical form (c) (Figure 2). In the spectra of the ligands a medium/strong band assigned to  $\nu\text{CS}_{2\text{as}}$  is observed in the 955–960  $\text{cm}^{-1}$  region [14]. The 1000–900  $\text{cm}^{-1}$  region in the spectra of the complexes is characteristic for the chelation *via* both sulphurs [20] and only one band was observed in the 937–944  $\text{cm}^{-1}$  range. These shifts when compared to

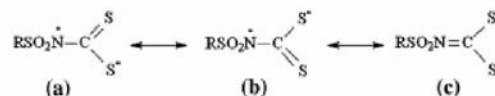


Fig. 2. Canonical forms of the dithiocarbamate anion.

Table 1. Analytical data and molar conductance

Complex	% yield (Dec. Temp. °C)	Elemental analyses Found (Calcd.) %				$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
		C	H	N	Au	
(1)	80 (238.6–239.1)	23.0 (24.1)	1.5 (1.4)	3.9 (4.0)	27.5 (28.2)	34.1
(2)	83 (224.4–225.3)	25.3 (26.3)	2.0 (1.9)	3.6 (3.8)	27.6 (27.1)	32.3
(3)	89 (240.2–240.9)	26.0 (26.3)	2.0 (1.9)	3.8 (3.8)	26.0 (26.0)	33.6
(4)	82 (246.9–247.7)	21.5 (21.9)	1.1 (1.0)	3.5 (3.6)	26.1 (25.7)	35.8

the ligand spectra are also consistent with the increased importance of the canonical form (c) after complexation. The vibrational spectra of the complexes showed two bands between 403–419  $\text{cm}^{-1}$  and 352–375  $\text{cm}^{-1}$  indicating the coordination of the metal–sulphur ligands, in the typical region of  $\nu\text{AuS}$  [16]. Finally, the spectra of the complexes show very similar features, with respect to the ligand bands, to the spectra of complexes with the general formula  $\text{A}_2[\text{M}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  (A = tetraphenylphosphonium or tetrabutylammonium cations, M =  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  or  $\text{Pt}^{2+}$ ) [1–3]. Some of these complexes were characterized by X-ray diffraction which showed that the metals are coordinated to four sulfur atoms in a square plane geometry due to bidentate chelation by each ligand as we are suggesting for the analogous gold(III) complexes.

#### $^1\text{H}$ - and $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy

The  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR data are summarized in Tables 4 and 5. The spectra are characteristic of diamagnetic compounds and are in accord with the proposed structures. In general, the signals of the free *N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato and those of the *N*-*R*-sulfonyldithiocarbimato groups of the compounds here studied show approximately the same chemical shifts in both,  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra. Only the signal of the carbon atom of the dithiocarbimato group (C1, Figure 3) in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra appeared significantly shifted when compared to the ligand spectra (*ca.* 191  $\delta$  in the spectra of the complexes and *ca.* 220  $\delta$  in the spectra of the ligands). Although the solvents are different this shift is expected. If the canonical form (c) (Figure 2) is more important for the complexes than for the ligands, then the C1 carbon atom is expected to be more shielded in the complexes.

Table 4.  $^1\text{H}$ -NMR spectral data (ppm)

Compounds	H(2'), H(6')	H(4')	H(3'), H(5')	CH <sub>3</sub>
(1)	7.85–7.83 (4H, m)	7.67–7.65 (2H, m)	7.61–7.59 (4H, m)	
(2)	7.88 (2H, d, <i>J</i> = 7.8)	7.53–7.49 (2H, m)	7.40–7.37 (4H, m)	2.51 (6H, s)
(3)	7.76 (4H, m)		7.41 (4H, m)	2.40 (6H, s)
(4)	7.85 (4H, d, <i>J</i> = 7.9)		7.66 (4H, d, <i>J</i> = 7.8)	

Table 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectral data (ppm)

Compounds	C(1')	C(2'), C(6')	C(3'), C(5')	C(4')	CH <sub>3</sub>	C=N
(1)	141.42	127.48	129.95	133.91		192.23
(2)	139.58	128.12, 126.41	137.26, 132.51	133.39	20.00	191.12
(3)	144.36	127.63	130.36	138.65	20.61	191.66
(4)	139.67	128.86	129.49	138.19		192.59

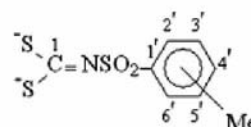


Fig. 3. Identification of the carbon atoms of the dithiocarbamate anion.

Table 6. Comparison between the  $\nu(\text{CN})$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shift of CN bonds in some compounds that contain dithiocarbamate anions

Substances	$\nu(\text{CN})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^{13}\text{C}$ chemical shift (NCS <sub>2</sub> ) (ppm)
$\text{K}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2^a$	1255	223.19
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^b$	1380	210.63
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^c$	1385	213.80
$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^d$	1395	212.74
$\text{K}[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2] (1)$	1443	192.23

<sup>a</sup>Ref. [14]; <sup>b</sup>Ref. [1]; <sup>c</sup>Ref. [2]; <sup>d</sup>Ref. [3].

#### Comparison with spectroscopic data of similar complexes

The NCS<sub>2</sub> fragment of the complexes shows interesting features. Table 6 presents the wavenumbers for the  $\nu(\text{CN})$  band in the IR spectra of some substances that contain the *N*-phenylsulphonyldithiocarbamate anion. It is interesting to observe that the wavenumber of the  $\nu(\text{CN})$  band increases from the free ligand to the complexes and through the series of complexes from nickel(II) to gold(III). This fact can be explained by the complexation of the ligand and by the increasing of the electron acceptor character of the metal cation from nickel(II) to platinum(II). In these M(II) complexes the  $\nu(\text{CN})$  vibrational occur at lower wavenumbers compared to the gold(III) analogs, due to the increase of the electron with drawing effect on passing from the less positively charged metal ion 2+ center to the  $\text{Au}^{3+}$ . These facts are responsible for the increase in the contribution of the canonical form (c) and the increase of the double character of the CN bond. In the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (1), the  $\text{N}=\text{CS}_2$  (C1) signal is significantly shifted to higher field if compared to the spectra of the *N*-phenylsulphonyldithiocarbamate potassium salt dihydrate. While this signal is observed at *ca.* 220  $\delta$  in the spectrum of the ligand, it is observed at *ca.* 210  $\delta$  in the spectra of Ni, Pd and Pt complexes and at *ca.* 190  $\delta$  in the spectrum of the dithiocarbamate–gold(III) complex, confirming that the canonical form (c) is more important for the gold(III) complexes.

#### Conclusion

Four new gold(III)-dithiocarbamate complexes with general formula  $[\text{Au}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$  have been

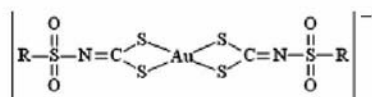


Fig. 4. Proposed structures for the complexes.

synthesized, isolated as the potassium salts and spectroscopically characterized. The experimental results suggest that the gold(III) cation is coordinated to four sulfur atoms in a square plane geometry due to bidentate chelation by each ligand (Figure 4). There is an interesting relationship between IR and NMR spectroscopies that pointed to an increase of the contribution of the canonical form (c) to the resonance hybrid from the ligands to the complexes, and from nickel(II) complexes to gold(III) complexes, with a consequent increase of the CN double bond character ( $\text{Ni}^{2+} < \text{Pd}^{2+} < \text{Pt}^{2+} < \text{Au}^{3+}$  Table 6). To the best of our knowledge only one example of a gold(III) complex with dithiocarbamate has been previously described in the literature [10]. So the compounds obtained in this work are rare examples of this kind of complex and are the first examples of gold(III) complexes of dithiocarbimates derived from sulfonamides.

#### Acknowledgements

This work has been supported by FAPEMIG, CNPq and CAPES (Brazil).

#### References

1. M.R.L. Oliveira, R. Diniz, V.M. De Bellis and N.G. Fernandes, *Polyhedron*, **22**, 1561 (2003).
2. M.R.L. Oliveira, M.M.M. Rubinger and V.M. De Bellis, *Transition Met. Chem.*, **28**, 455 (2003).
3. M.R.L. Oliveira, M.M.M. Rubinger, S. Guillard, E.F. Franca, J. Elena and V.M. DeBellis, *Polyhedron*, **23**, 1153 (2004).
4. D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.*, **11**, 233 (1969).
5. L. Ronconi, C. Maccato, D. Barroca, R. Saini, M. Zancato and D. Fregona, *Polyhedron*, **24**, 521 (2005).
6. L. Ronconi, L. Giovagnini, C. Marzano, F. Bettio, R. Graziani, G. Pilloni and D. Fregona, *Inorg. Chem.*, **44**, 1867 (2005).
7. L. Giovagnini, L. Ronconi, D. Aldinucci, D. Lorenzon, S. Sitran and D. Fregona, *J. Med. Chem.*, **44**, 1867 (2005).
8. J.J. Criado, J.A. Lopes-Arias, B. Macias, L.R. Fernandez-Lago and J.M. Salas, *Inorg. Chim. Acta*, **193**, 229 (1992).
9. J. Vicente, M.T. Chicote, M.D. Abrisqueta, P. González-Herrero and R. Guerrero, *Gold Bull.*, **41**(4), 126 (1998).
10. F.A. Cotton and J.A. MacLeverty, *Inorg. Chem.*, **6**, 229 (1967).
11. D. Belo, C. Rodriguez, I.C. Santos, S. Silva, T. Eusébio, E.B. Lopes, J.V. Rodriguez, M.J. Matos, M. Almeida, M.T. Duarte and R.T. Henriques, *Polyhedron*, **25**, 1209 (2006).
12. H.U. Hummel and U. Korn, *Naturforsch.*, **44B**, 24 (1989).
13. R. Gompper and W. Hagele, *Chem. Ber.*, **99**, 2885 (1966).
14. M.R.L. Oliveira and V.M. DeBellis, *Transition Met. Chem.*, **24**, 127 (1999).
15. W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
16. F. Forghieri, C. Preti, L. Tassi and G. Tosi, *Polyhedron*, **7**, 1231 (1988).
17. R. Dingle, *Inorg. Chem.*, **10**(6), 1141 (1971).
18. C.A. Tsipis, I.J. Meleziadis, D.P. Kessissoglou and G.A. Katsoulos, *Inorg. Chim. Acta*, **90**, L19 (1984).
19. C.C. Hadjikostas, G.A. Katsoulos, M.P. Sigalas and C.A. Tsipis, *Inorg. Chim. Acta*, **163**, 173 (1989).
20. D.A. Brown, W.K. Glass and M.A. Burke, *Spectrochim. Acta A*, **32**, 137 (1976).

TMCH 6561

Códigos	Estrutura dos compostos
$K_2L^a$	
$K_2L^b$	
$K_2L^c$	
$K_2L^d$	
$K_2L^e$	
$K_2L^f$	
$K_2L^g$	
$K_2L^h$	
$(PPh_4)_2[Zn(L^a)_2]$	
$(PPh_4)_2[Zn(L^b)_2]$	
$(PPh_4)_2[Zn(L^e)_2]$	
$(PPh_4)_2[Zn(L^f)_2]$	
$(PPh_4)_2[Zn(L^g)_2]$	

$(PPh_4)_2[Zn(L^h)_2]$	$(PPh_4)_2$
$(Bu_4N)_2[Pt(L^a)_2]$	$(Bu_4N)_2$
$(Bu_4N)_2[Pt(L^b)_2]$	$(Bu_4N)_2$
$(Bu_4N)_2[Pt(L^e)_2]$	$(Bu_4N)_2$
$(Bu_4N)_2[Pt(L^f)_2]$	$(Bu_4N)_2$
$(Bu_4N)_2[Pt(L^g)_2]$	$(Bu_4N)_2$
$(Bu_4N)_2[Pt(L^h)_2]$	$(Bu_4N)_2$
$K[Au(L^b)_2]$	$K$
$K[Au(L^c)_2]$	$K$
$K[Au(L^d)_2]$	$K$
$K[Au(L^f)_2]$	$K$